

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Renaud RINALDI

1^{re} THÈSE. — « Étude des propriétés optiques des
lames minces organiques absorbantes
en liaison avec leur structure ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ARNULF

Président.

JACQUINOT

MARÉCHAL

ROUARD

} *Examineurs.*

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : RINALDI

Prénom : Renaud

Date de la soutenance : 18 juin 1958

Numéro d'ordre : Série A, 4177, N° 5028

1

RINALDI (Renaud). — « Etude des propriétés optiques des lames minces organiques absorbantes en liaison avec leur structure ». — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 44 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4177, N° 5028.

2

RINALDI (Renaud). — « Etude des propriétés optiques des lames minces organiques absorbantes en liaison avec leur structure ». — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 44 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4177, N° 5028.

3

RINALDI (Renaud). — « Etude des propriétés optiques des lames minces organiques absorbantes en liaison avec leur structure ». — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 44 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4177, N° 5028.

4

RINALDI (Renaud). — « Etude des propriétés optiques des lames minces organiques absorbantes en liaison avec leur structure ». — Paris, Editions de la Revue d'Optique, 1964, 44 p., 31 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964, Série A, 4177, N° 5028.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Renaud RINALDI

1^{re} THÈSE. — « Étude des propriétés optiques des
lames minces organiques absorbantes
en liaison avec leur structure ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ARNULF

Président.

JACQUINOT

MARÉCHAL

ROUARD

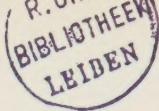
Examineurs.

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1964



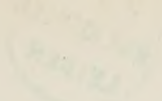
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUELET	T	Chimie organique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique Générale.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	JUNG	T	Pétrographie.
GARNIER	T	Géom. supérieure.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
BARRABE	T	Géologie struct. et géologie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
G. DARMOIS	T	Calcul des probab.	PRUVOST	T	Géologie.
BOURCART	T	Géogr. physique et Géologie dynamique.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	HOCART	T	Minéralogie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
WYART	T	Minéralogie.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	GUINIER	T	Physique des Solides.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	JOST	T	Physiologie comparée.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
MONNIER	T	Physiologie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	MALAVARD	T	Aviation.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	NORMANT	T	Chimie organique.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
P. DRACH	T	Zoologie.	SOULATRA	T	Psychophysiologie.
KASTLER	T	Physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
EPHRESSI	T	Génétique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
WURMSER	T	Biologie physicochimique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.).	CHADEFAUD	T	Botanique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SALEM	T	Mathématiques générales.
ARNULF	T	Optique appliquée.	LELONG	T	Mathématiques générales.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
SOLEILLET	T	Physique.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	FRANÇON	T	Physique (S. P. C. N.).
DANJON	T	Astronomie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
LAPORTE	T	Physique générale et radioactivité.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	PISOT	T	Calcul des Probabil.
PETIT	T	Biologie maritime.	ROCH	T	Géologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SCHATZMAN	T	Astrophysique.
GALLIEN	T	Embryologie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LENNICER	T	Physique (M. G. P.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	RIZET	T	Génétique.
THELLIER	T	Physique du Globe.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} TONNELAT	T	Théories physiques.
GRIVET	T	Radioélectricité.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
PONCIN	T	Mécanique générale.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	AIGRAIN	T	Physique (P. C. B.).
			BRUSSET	T	Chimie minérale.
			M. LÉVY	T	Physique théorique.
			LENORMANT	T	Physiologie.
			M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
			M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
			PIAUX	T	Chimie (P. C. B.).
			BRUN	T	Mécanique expérimentale des Fluides.

(suite en dernière page)



A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A MESSIEURS

PIERRE ROUARD

Doyen de la Faculté des Sciences de Marseille

et

PIERRE DUBOULOZ

Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille

Hommage reconnaissant

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LAMES MINCES ORGANIQUES ABSORBANTES EN LIAISON AVEC LEUR STRUCTURE

par Renaud RINALDI

INTRODUCTION

L'étude des couches monomoléculaires superficielles peut paraître à première vue sans incidence pratique. En fait une couche d'étalement représente un cas un peu particulier des couches d'adsorption et plus généralement des couches interfaciales dont l'étude directe est souvent très difficile mais dont l'importance est considérable en ce qui concerne la biologie (actions catalytiques, phénomènes colloïdaux, adsorption, etc.). Depuis la mise en évidence par H. Devaux [1] de ce qu'on a pu appeler « un nouvel état physique de la matière » de grands progrès ont été réalisés dans la connaissance des couches superficielles. Les méthodes d'étude appliquées aux couches monomoléculaires relèvent surtout de la chimie physique ; les méthodes optiques déjà utilisées (méthodes interférentielles, polarimétriques, étude de la lumière diffusée, examen à l'ultramicroscope) ne paraissent pas avoir donné des résultats généraux et ont été appliquées à des couches non absorbantes dans le visible. Dans ce cadre je citerai parmi les travaux les plus importants ceux de J. Perrin [2], Langmuir, K. Blodgett [3] et Bouhet [4].

Or, si bien des auteurs ont étudié, tant expérimentalement que par le calcul, les propriétés optiques des lames solides très minces, transparentes ou absorbantes [5], aucune étude systématique analogue n'a été faite, à ma connaissance, en ce qui concerne les lames organiques absorbantes. L'étude des propriétés optiques des lames minces fournit des renseignements importants aussi bien du point de vue théorique qu'en ce qui concerne la structure. Elle permet la détermination des constantes optiques et de l'épaisseur des lames. J'ai pensé que cette étude pouvait être intéressante pour des lames organiques absorbantes déposées sur un support transparent.

En effet, dans ce cas, les lames étudiées sont très minces et constituées par un nombre connu de couches monomoléculaires qui, déposées et orientées au préalable sur phase liquide, sont littéralement empilées par dépôt sur un support solide transparent. On dispose donc avec ces couches monomoléculaires d'un matériau d'élection pour préparer des couches absorbantes dont l'épaisseur variera à

volonté d'une seule assise moléculaire et dont la structure pourra être modifiée par compression préalable de la couche [26].

Lors de la formation de la lame organique, on dispose donc de deux paramètres qui paraissent d'autant plus intéressants à tous points de vue qu'ils sont peu maniables dans la réalisation des lames métalliques obtenues par évaporation thermique.

De ce fait on conçoit tout l'intérêt que peut présenter l'étude des lames minces organiques qui, mieux encore que les lames métalliques, permettront d'une part de soumettre à un contrôle expérimental les théories classiques de l'optique des lames minces et, d'autre part, de donner des renseignements précieux sur la constitution de la matière puisque l'on peut obtenir des épaisseurs variant de celle d'une molécule.

Mon but étant d'obtenir des renseignements sur l'organisation des lames minces organiques et plus particulièrement sur leur structure en couches monomoléculaires superficielles, je me suis proposé dans le présent travail :

1° de préparer des lames minces organiques absorbantes formées de couches monomoléculaires de structures différentes ;

2° d'étudier en fonction de l'épaisseur et de la longueur d'onde les facteurs de réflexion air-lame et support-lame ainsi que le facteur de transmission et l'absorption ;

3° de déterminer simultanément les indices de réfraction et d'extinction ainsi que l'épaisseur des lames minces et des couches monomoléculaires qui les constituent par la méthode graphique de Malé ;

4° d'étudier les variations des constantes optiques avec l'épaisseur des lames et avec leur structure ;

5° de comparer les résultats obtenus à ceux que donnent les lames métalliques.

Ce travail a été commencé dans le laboratoire de Physique biologique de la Faculté de Médecine de Marseille que dirige M^r P. Dubouloz. Grâce à un appareillage plus précis cette étude a pu être poursuivie au laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille, dirigé par M^r P. Rouard, et achevée au laboratoire de Physique biologique de l'Université de Grenoble, laboratoire que j'ai été amené à organiser en 1955.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{rs} P. Rouard et P. Dubouloz et j'adresse mes remerciements à mes camarades de laboratoire M^{rs} Malé et Bousquet pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter en diverses circonstances.

I. Théorie

1. Expression des facteurs de réflexion et de transmission d'une lame isotrope absorbante à faces planes et parallèles en fonction des constantes optiques et de l'épaisseur de la lame. — Considérons trois milieux isotropes séparés par deux surfaces planes et parallèles et numérotés 1, 2 et 3 dans le sens de propagation de la lumière, le milieu 2 constituant une lame mince d'épaisseur d (fig. 1). Prenons comme plan xOy celui de la surface de séparation des deux premiers milieux, l'axe Ox est l'intersection de cette surface avec le plan d'incidence.

La normale Oz à la lame, dirigée dans le sens de la lumière incidente est toujours, dans le cas qui nous occupe, une direction privilégiée. Désignons respectivement par n_1, n_2, n_3 et i_1, i_2, i_3 les indices de réfraction des milieux et les

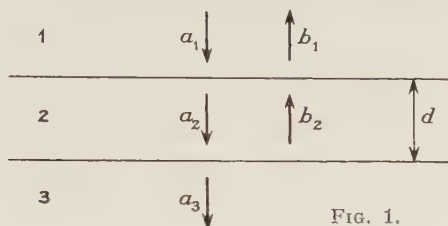


FIG. 1.

angles des rayons avec l'axe des z , par a_1, a_2, a_3 et b_1, b_2 les amplitudes des ondes respectivement transmises et réfléchies dans les trois milieux. Ces ondes sont caractérisées par un vecteur champ électrique $\vec{E}$, un vecteur induction électrique $\vec{D}$ et un vecteur champ magnétique $\vec{H}$. Les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont reliés entre eux par les relations de Maxwell,

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad \text{rot } \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},$$

écrites dans le système d'unités de Gauss.

Dans le cas qui nous intéresse $\mu = 1$ et si n est l'indice de réfraction absolu du milieu dans lequel se propage l'onde $\varepsilon = n^2$, la constante diélectrique ε étant réelle dans le cas d'un milieu transparent et complexe dans celui d'un milieu absorbant.

On obtient l'équation de propagation en éliminant $\vec{H}$ entre les deux relations de Maxwell. On a alors

$$\partial^2 \vec{E} / \partial t^2 = v^2 \Delta \vec{E}.$$

La vitesse de propagation v de l'onde ou vitesse de phase étant égale au rapport de la vitesse de propagation dans le vide c à l'indice de réfraction du milieu considéré, $v = c/n$, donc

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{c^2}{n^2} \Delta \vec{E}.$$

Si l'on suppose que la propagation a lieu suivant l'axe Oz la solution de cette équation est de la forme

$$E = a \exp \left[i \omega \left(t - \frac{n z}{c} \right) \right].$$

On aurait de même pour H

$$H = a n \exp \left[i \omega \left(t - \frac{n z}{c} \right) \right].$$

Les ondes se propageant à travers les différents milieux subissent des réflexions et des réfractions aux surfaces de séparation. Si pour chaque milieu nous représentons séparément la résultante des ondes se dirigeant vers les z positifs et vers les z négatifs on a :

milieu 1 (air),

onde incidente,

$$E_{1i} = a_1 \exp \left\{ i \omega \left[t - \frac{n_1}{c} (x \sin i_1 + z \cos i_1) \right] \right\}, \quad H_{1i} = n_1 E_{1i};$$

onde réfléchie,

$$E_{1r} = b_0 \exp \left\{ i \omega \left[t - \frac{n_1}{c} (x \sin i_1 - z \cos i_1) \right] \right\}, \quad H_{1r} = n_1 E_{1r};$$

milieu 2 (lame absorbante),

onde incidente,

$$E_{2i} = a_2 \exp \left\{ i \omega \left[t - \frac{n_2}{c} (x \sin i_2 + z \cos i_2) \right] \right\}, \quad H_{2i} = n_2 E_{2i};$$

onde réfléchie,

$$E_{2r} = b_2 \exp \left\{ i \omega \left[t - \frac{n_2}{c} (x \sin i_2 - z \cos i_2) \right] \right\}, \quad H_{2r} = n_2 E_{2r};$$

milieu 3 (support de la lame),

onde incidente,

$$E_{3i} = a_3 \exp \left\{ i \omega \left[t - \frac{n_3}{c} (x \sin i_3 + z \cos i_3) \right] \right\}, \quad H_{3i} = n_3 E_{3i}.$$

Pour avoir les relations nous permettant de calculer toutes les inconnues à savoir les amplitudes a_2, a_3, b_1, b_2 et les angles i_2, i_3 en fonction des quantités connues a_1, i_1, n_1, n_2, n_3 il faut écrire les équations de passage à travers les surfaces de séparation des différents milieux. A part a_1 , amplitude de l'onde incidente, toutes ces grandeurs sont complexes.

Sur les surfaces de séparation ces conditions doivent être remplies, quelles que soient les valeurs de t et x ; les coefficients de t et x sont donc constants, c'est-à-dire que la pulsation ω reste la même et que l'on a les équations de Descartes

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 = n_3 \sin i_3.$$

Les équations de passage expriment la continuité de la composante, sur la surface de séparation, des vecteurs champ électrique et champ magnétique. Examinons séparément le cas de l'onde incidente polarisée dans l'un ou l'autre des azimuts principaux.

Si le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence,

$$E_x = 0, \quad E_z = 0, \quad E_y = E, \quad \frac{1}{c} \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E}{\partial z};$$

le champ électrique reste continu à la traversée de chaque surface de séparation des milieux ainsi que $\partial E / \partial z$.

Si le champ électrique est dans le plan d'incidence,

$$H_x = 0, \quad H_z = 0, \quad H_y = H, \quad \frac{n^2}{c} \frac{\partial E_x}{\partial t} = - \frac{\partial H}{\partial z};$$

le champ magnétique reste continu à la traversée de chaque surface de séparation des milieux ainsi que $(1/n^2) (\partial H/\partial z)$.

Dans les deux cas on obtient finalement les relations donnant les facteurs de réflexion ou de transmission complexes r_r , $r_{r'}$ et r_t , rapport de l'amplitude de l'onde lumineuse réfléchie ou transmise à l'amplitude de l'onde incidente :

$$(1) \quad r_r = \frac{b_1}{a_1} = \frac{r_1 + r_2 \exp[-4\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2]}{1 + r_1 r_2 \exp[-4\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2]} = A_r \exp(i \Delta_r),$$

$$(2) \quad r_{r'} = \frac{b'_1}{a_1} = \frac{r_2 + r_1 \exp[-4\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2]}{1 + r_1 r_2 \exp[-4\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2]} = A_{r'} \exp(i \Delta_{r'}),$$

$$(3) \quad r_t = \frac{a_3}{a_1} =$$

$$= \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) \exp[-2\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2] \exp[2\pi i n_3(d/\lambda) \cos i_3]}{1 + r_1 r_2 \exp[-4\pi i n_2(d/\lambda) \cos i_2]} = A_t \exp(i \Delta_t),$$

où r_1 et r_2 sont les facteurs de Fresnel aux interfaces 1-2 et 2-3 :

$$r_{1\perp} = \frac{n_1 \cos i_1 - n_2 \cos i_2}{n_1 \cos i_1 + n_2 \cos i_2}, \quad r_{2\perp} = \frac{n_2 \cos i_2 - n_3 \cos i_3}{n_2 \cos i_2 + n_3 \cos i_3},$$

$$r_{1\parallel} = \frac{n_2 \cos i_1 - n_1 \cos i_2}{n_2 \cos i_1 + n_1 \cos i_2}, \quad r_{2\parallel} = \frac{n_3 \cos i_2 - n_2 \cos i_3}{n_3 \cos i_2 + n_2 \cos i_3},$$

si on pose $2\pi \delta_i/\lambda = (4\pi n_i d \cos i_i)/\lambda = 2 p_i$, on a

$$r_r = \frac{b_1}{a_1} = \frac{r_1 + r_2 \exp(-2 i p_2)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2 i p_2)}, \quad r_{r'} = \frac{b'_1}{a_1} = -\frac{r_2 + r_1 \exp(-2 i p_2)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2 i p_2)},$$

$$r_t = \frac{a_3}{a_1} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) \exp(-i p_2) \exp(i p_3)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2 i p_2)}.$$

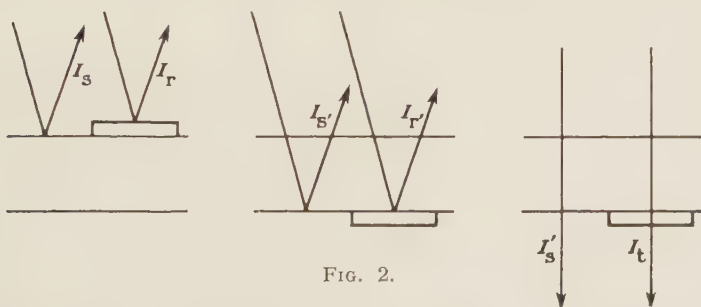


FIG. 2.

Les relations donnant les facteurs de réflexion ou de transmission complexes permettent donc de calculer les modules A et les déphasages absolus Δ , arguments de l'expression complexe correspondante.

Les facteurs de réflexion R , R' et de transmission T pouvant être déterminés par une mesure d'intensité relative (fig. 2), on a $R = I_r/I_s$, $R' = I_{r'}/I_{s'}$, $T = I_t/I_s$;

on passera des amplitudes aux intensités par la relation $I = (c/8\pi) n A^2$ qui les lie. On a donc

$$R = A_r^2, \quad R' = A_{r'}^2, \quad T = \frac{n_3}{n_1} A_t^2.$$

En inversant le sens de propagation de la lumière, les valeurs des facteurs de Fresnel changent et deviennent $r'_1 = -r_2$ et $r'_2 = -r_1$, tandis que la valeur du facteur de transmission n'est pas modifiée.

INCIDENCE NORMALE. — On a alors $\cos i_1 = 1$, d'où $r_1 = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$, $r_2 = (n_2 - n_3)/(n_2 + n_3)$. On a vu que les expressions précédentes donnant r_r , $r_{r'}$ et r_t permettent de calculer la valeur absolue de l'amplitude complexe A et le déphasage absolu Δ que subit l'onde lumineuse par réflexion ou par transmission normale.

Ces déphasages sont ceux qui figurent implicitement dans les équations de Maxwell mais en réalité on ne mesure que la différence de phase φ entre l'onde frappant la lame mince et celle que reçoit le support nu. Si l'on tient compte du fait que le faisceau de référence subit un déphasage de $-\pi$ en se réfléchissant sur le verre on obtient des relations qui lient ces deux grandeurs :

$$\varphi_r = \Delta_r - \pi + 4\pi n_1 \frac{d}{\lambda} = \Delta_r - \pi + 2p_1, \quad \varphi_{r'} = \Delta_{r'},$$

$$\varphi_t = \Delta_t + 2\pi n_1 \frac{d}{\lambda} - 2\pi n_3 \frac{d}{\lambda} = \Delta_t + p_1 - p_3$$

et permettent de remplacer les Δ par les φ dans les équations (1), (2) et (3). On obtient alors les équations rigoureuses suivantes donnant les amplitudes complexes :

$$\mathcal{R} = A_r \exp(i\varphi_r) = - \frac{\exp(2ip_1) [r_1 + r_2 \exp(-2ip_2)]}{1 + r_1 r_2 \exp(-2ip_2)}$$

pour la réflexion côté air,

$$\mathcal{R}' = A_{r'} \exp(i\varphi_{r'}) = - \frac{r_2 + r_1 \exp(-2ip_2)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2ip_2)}$$

pour la réflexion du support,

$$\mathcal{T} = A_t \exp(i\varphi_t) = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) \exp(ip_1) \exp(-ip_2)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2ip_2)}$$

pour la transmission.

n_1 est l'indice de réfraction de l'air, n_2 l'indice de réfraction de la lame, n_3 l'indice de réfraction du support, d l'épaisseur de la lame et λ la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Cas des couches absorbantes. — Lorsqu'une onde ordinaire traverse une lame mince absorbante, à l'effet de déphasage qui existe seul dans le cas d'une lame mince transparente, vient s'ajouter une modification de l'amplitude. On dit alors que la constante de propagation des ondes est complexe.

Les formules précédentes donnant $\mathcal{R}$ et $\mathcal{R}'$ s'appliquent à une telle lame si on la suppose homogène, isotrope et limitée par des faces planes et parallèles et si, de plus, on caractérise la substance absorbante, en ce qui concerne la propagation

des ondes, par deux paramètres l'indice de réfraction ν et l'indice d'extinction κ qu'on appelle les constantes optiques.

L'indice du corps absorbant est alors représenté symboliquement par un indice complexe $n_2 = \nu - i\kappa$. En posant $k = \kappa/\nu$ et $\delta = 2\pi\nu d/\lambda$, k étant le coefficient d'absorption, on a

$$p_2 = \frac{2\pi n_2 d}{\lambda} = \frac{2\pi\nu d}{\lambda} - i \frac{2\pi k \nu d}{\lambda} = \delta - i k \delta$$

et il vient

$$(4) \quad \mathcal{R} = - \frac{\exp(2i p_1) [r_1 + r_2 \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)]}{1 + r_1 r_2 \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)} = A_r \exp(i\varphi_r),$$

$$(5) \quad \mathcal{R}' = - \frac{r_2 + r_1 \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)} = A_{r'} \exp(i\varphi_{r'}),$$

$$(6) \quad \mathcal{T} = \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) \exp(ip_1) \exp(-k\delta) \exp(-i\delta)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)} = A_t \exp(i\varphi_t).$$

Ces trois équations sont en somme les solutions rigoureuses des équations de Maxwell relatives à la lumière réfléchie et transmise dans le cas du système lame mince-support.

On constate que les quantités qui s'introduisent naturellement dans ce problème et qui permettent d'obtenir les solutions des équations de Maxwell sous leur forme la plus simple ne sont ni les intensités ni les phases mais les « amplitudes complexes » composées chacune de deux termes, l'un relatif à l'intensité et l'autre à la phase.

Nous voyons donc que pour déterminer les constantes optiques et l'épaisseur de la lame à partir des résultats de mesure des intensités et des phases, il faut résoudre les équations de Maxwell pour le système lame mince-support et admettre les hypothèses suivantes : la lame mince est homogène (ν et κ ont des valeurs constantes en tous les points de la lame), isotrope (ν et κ sont indépendants de la direction de propagation) et ses faces sont planes et parallèles.

2. Détermination des constantes optiques et de l'épaisseur des lames minces absorbantes. — Pour déterminer les constantes optiques et l'épaisseur de la lame, il faudrait expliciter les équations (4), (5) et (6) en fonction des inconnues ν , κ et d , mais les difficultés que l'on rencontre sont considérables et il est nécessaire de faire des approximations.

De plus, les mesures de déphasage étant délicates, il serait souhaitable d'éliminer ces quantités des équations en multipliant celles-ci par leur conjuguée complexe. Il ne resterait alors que les facteurs de réflexion et de transmission qui sont commodément mesurables ; mais les trois équations transcendantes obtenues pour les trois inconnues ne peuvent être résolues rigoureusement.

Il est évident que les calculs se simplifient beaucoup si on évalue une des inconnues, par exemple l'épaisseur par un autre procédé.

De ces diverses considérations, il résulte que l'on peut classer en deux groupes les méthodes employées par les différents auteurs pour déterminer les constantes

optiques et l'épaisseur des corps absorbants déposés en lames minces métalliques.

Dans le premier groupe on détermine l'épaisseur d'après la durée de condensation ou en pesant le dépôt et en admettant que la lame a même densité que la substance à l'état massif. Les mesures des facteurs de réflexion et de transmission permettent ensuite de déduire les constantes optiques, soit à l'aide du procédé graphique de H. Murmann [6], soit à l'aide des formules approchées de H. Wolter [7]. L'hypothèse faite sur la densité du dépôt étant erronée, les résultats sont entachés d'erreurs importantes comme l'ont montré D. Malé [8] et Schopper [9].

Dans le second groupe se classent les méthodes de détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur des lames absorbantes.

Le premier procédé reposant sur les solutions rigoureuses des équations de Maxwell est dû à K. Försterling [10]. Dans le cas des lames non opaques, cet auteur employait une méthode polarimétrique qui consistait, comme dans le procédé bien connu de Drude pour des lames d'épaisseur infinie, à étudier la lumière elliptique obtenue par réflexion et transmission. Pour cela on envoie sur la lame, sous l'incidence brewsterienne, un faisceau incident monochromatique polarisé rectilignement dans un plan faisant un angle de 45° avec le plan d'incidence. Les mesures des intensités et des phases relatives se faisant en incidence oblique il eut fallu tenir compte de l'anisotropie possible de la lame et attribuer alors quatre constantes optiques à cette dernière. Försterling ne caractérisant les lames qu'avec trois constantes optiques, sa méthode aboutissait pour les épaisseurs à des valeurs complexes dont la partie imaginaire n'était pas négligeable devant la partie réelle. Par cette méthode pour une seule et même lame, Sommer trouvait des épaisseurs différentes suivant la longueur d'onde utilisée et devait poser arbitrairement l'épaisseur de la lame égale à la valeur absolue de la grandeur complexe employée.

En effectuant des mesures uniquement en incidence normale, Malé et Schopper, chacun de leur côté, résolurent le même problème en utilisant pour le premier une méthode graphique et le second une méthode basée sur le calcul. Opérant toujours en incidence normale ces auteurs n'avaient pas à tenir compte de l'anisotropie toujours possible des lames étudiées.

1. Méthode de Schopper. — Schopper pour résoudre les trois équations fondamentales (4), (5), (6) transcendantes, par rapport aux inconnues n_2 et d , élimine tout d'abord l'épaisseur d de la lame. Pour cela on fait disparaître $\exp(2i p_1)$ en formant l'équation $\bar{\tau}^2 \mathcal{R}'$ dans laquelle on remplace l'expression $\exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)$ par sa valeur tirée de (5), soit

$$(7) \quad \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta) = -(\mathcal{R}' + r_2)/r_1(1 + r_2 \mathcal{R}') = \alpha,$$

d'où

$$\bar{\tau}^2 / \mathcal{R}' = - \frac{(1 - r_1)^2 (1 - r_2)^2 \alpha (1 + r_1 r_2 \alpha)}{(1 + r_1 r_2 \alpha)^2 (r_1 + r_2 \alpha)} = - \frac{(1 + r_1)^2 (1 + r_2)^2 (\mathcal{R}' + r_2)}{r_1 (1 + r_2 \mathcal{R}') (1 + r_1 r_2 \alpha) (r_1 + r_2 \alpha)};$$

comme $1 + r_1 r_2 = 1 - [r_2(\mathcal{R}' + r_2)/(1 + r_2 \mathcal{R}')]]$, tous calculs faits on obtient la relation

$$(8) \quad n_2^2 = n_3 \frac{n_3^2 \mathcal{R}(1 - \mathcal{R}')^2 + n_1 \mathcal{T}^2 [n_1 - n_3(1 - \mathcal{R}')] }{n_3 \mathcal{R}(1 + \mathcal{R}')^2 - \mathcal{T}^2 [n_3 - n_1(1 + \mathcal{R}')] }.$$

En remarquant que l'intensité transmise vaut $I_t = (n_1/n_3) A_t^2$, on peut écrire cette équation sous la forme

$$(9) \quad n_2^2 = v^2 - x^2 - i 2 v x =$$

$$n_1 n_3 \frac{n_3 A_r (1 - A_r' e^{i\varphi_r'})^2 e^{i\varphi_r} + I_t [n_1 - n_3 (1 - A_r' e^{i\varphi_r'})] e^{2i\varphi_t}}{n_3 A_r (1 + A_r' e^{i\varphi_r'})^2 e^{i\varphi_r} - I_t [n_3 - n_1 (1 + A_r' e^{i\varphi_r'})] e^{2i\varphi_t}}.$$

On arrive donc à une expression donnant les constantes optiques en fonction des grandeurs mesurables ; il est alors possible d'y introduire les résultats des mesures et de faire les calculs numériques des parties réelle et imaginaire. La méthode de Schopper nécessite donc, dans le cas général, les mesures de R , R' et T et des trois changements de phase correspondants.

Dans le cas particulier des lames très épaisses, on a $\exp(-2k\delta) \ll 1$, d'où $I_t \simeq 0$; on peut alors négliger les seconds termes du numérateur et du dénominateur de (9) ; on retrouve alors l'équation employée dans l'étude des lames opaques.

S'il s'agit au contraire de lames très minces $(d/\lambda)^2 \ll 1$, cas qui nous intéresse, on peut développer en série les fonctions exponentielles des équations (4) à (6).

a) Après développement et séparation des parties réelle et imaginaire, si on ne conserve au maximum que les termes quadratiques, c'est-à-dire si on néglige les termes $(2\pi d/\lambda)^3$, on obtient, à la précision des mesures près, des relations que Wolter a appelées « identités » et dans lesquelles les intensités et les phases sont séparées.

On a vu que les quantités qui s'introduisent naturellement dans ce problème ne sont ni les intensités ni les phases mais les « amplitudes complexes » qui sont composées d'un terme d'intensité et d'un terme de phase. Or, en utilisant la théorie des quadripôles électriques, ce qui a l'avantage de mettre en évidence la nature physique du phénomène, von Fragstein a récemment établi la forme définitive des identités de Wolter, forme dans laquelle les intensités et les phases sont combinées.

Pour les identités relatives aux intensités on a

$$\frac{4\pi v x d}{\lambda} = \frac{n_1 n_3}{n_3 - n_1} \frac{R - R'}{T} = n_1 \frac{1 - R' - T}{T} = n_3 \frac{1 - R - T}{T},$$

$$v^2 - x^2 = \frac{n_1^2 + n_3^2}{2} \pm \frac{1}{2\pi d/\lambda} \sqrt{2 n_1 n_3 \frac{R + R'}{T} - (n_3 - n_1)^2 - \left(4\pi \frac{v x d}{\lambda}\right)^2 + \pi^2 \frac{d^2}{\lambda^2} (n_1^2 - n_3^2)}.$$

Wolter néglige n_1 et n_3 devant $v^2 - k^2$ ce qui n'est pas toujours possible ; généralement pour ces lames minces il existe une gamme d'épaisseurs dans laquelle $v^2 - k^2 \simeq 0$. De plus cet auteur admet que ces équations ne sont valables que si

l'épaisseur de la lame satisfait à la relation $d/\lambda \lesssim 17/600$ ou $d \lesssim 0,028$; pour la raie 5 461 Å du mercure par exemple « l'identité » ne serait valable que pour des épaisseurs inférieures à 15 μ . Malé a déterminé le degré d'approximation de cette relation pour $n_1 = 1$ et $n_3 = 1,53$ en admettant une erreur relative de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$. En fait les valeurs données par Malé présentent une forte dispersion pour $d < 20 \mu$. Toutefois il faut remarquer que la gamme des épaisseurs dans laquelle les identités de Wolter sont valables dépend de la précision avec laquelle on fait les mesures. Il est en effet évident que, pour une précision donnée des mesures, il existe une épaisseur d telle que l'influence de $(2\pi d/\lambda)^n$ est du même ordre de grandeur que cette précision. Avec les appareils que nous avons utilisés on peut admettre que les identités sont valables pour $d \lesssim 0,01 \lambda$.

L'identité de Wolter relative aux intensités, $n_3(1 - R - T) = n_1(1 - R' - T)$, qui inclut les autres identités plus grossières empêche de calculer d . Si on connaissait d on pourrait, par la méthode de Schopper, déterminer ν et κ mais le signe de la racine étant indéterminé on obtiendrait deux séries de valeurs des constantes optiques et il serait impossible de savoir quelle est la bonne ; autrement dit, même si on connaissait d , il subsisterait une indétermination due au signe de la racine.

A ce degré d'approximation des mesures on ne peut plus déterminer séparément les constantes optiques et l'épaisseur mais seulement la polarisation diélectrique totale de la lame. Pour déterminer séparément les trois inconnues il est alors nécessaire de combiner aux trois mesures d'intensité donnant R , R' et T au moins une mesure de phase.

Cette nécessité de déterminer les déphasages « absolus », figurant explicitement dans les équations de Maxwell, avait été reconnue depuis longtemps mais on manquait de procédés de mesure suffisamment précis. En effet les deux faisceaux interférents, l'un réfléchi sur la lame et l'autre sur le support, du fait de leur différence d'intensité, donnaient des franges d'interférences très délavées avec lesquelles la mesure des déplacements était difficile. Actuellement, grâce à des procédés de compensation des intensités, il est possible d'obtenir par cette méthode des valeurs univoques des constantes optiques et de déterminer « l'épaisseur optique » des lames.

Il est à remarquer que si on avait conservé les termes en $(d/\lambda)^3$ on aurait pu déterminer les trois caractéristiques de la lame mais on serait alors dans le cas des formules rigoureuses et les conditions concernant les précisions des mesures seraient impossibles à satisfaire.

b) En négligeant également les termes quadratiques, il ne reste plus qu'une seule combinaison des inconnues et on arrive à deux identités pour les intensités et à deux identités pour les phases. On a alors trop peu d'éléments pour déterminer les trois inconnues.

Schopper montre en effet que, dans ce cas, les intensités sont déterminées par la combinaison $(2\pi d/\lambda) \nu \kappa$ et les phases par la combinaison $2\pi d/\lambda (n_1^2 - \nu^2 - \kappa^2)$. L'existence de ces deux combinaisons, comme le remarque cet auteur, n'est pas fortuite. Ces deux grandeurs correspondent respectivement aux termes négatifs des parties réelle et imaginaire du déplacement diélectrique complexe total produit par la lame, ce qui montre bien que, dans le cas d'une lame très mince, cette der-

nière grandeur a seule de l'importance et qu'il n'est plus rationnel de vouloir déterminer séparément l'épaisseur et les constantes optiques.

En conclusion, dans le cas de lames minces absorbantes on ne peut pas déterminer séparément les indices et les épaisseurs en utilisant seulement trois résultats de mesures photométriques.

2. *Méthode graphique de Malé.* — Malé a résolu le problème de la détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur d'une lame à l'aide d'une méthode graphique très simple. Lorsque la lame n'est pas trop mince, alors que la méthode de H. Schopper nécessite six mesures, trois d'intensité et trois de changement de phase, Malé arrive au même résultat avec trois mesures seulement.

Si l'on part des mesures de R , R' et T , la méthode graphique a l'avantage d'éviter les mesures, toujours délicates, des changements de phase soit par réflexion soit par transmission ⁽¹⁾; utilisant de plus des mesures faites en incidence normale, elle évite les erreurs qui pourraient être dues à une éventuelle anisotropie de la lame. Cette méthode convient donc particulièrement bien aux lames minces que nous étudions.

L'application de la méthode graphique nécessite que l'on trace au préalable et systématiquement, pour différentes valeurs possibles de ν et de k , les courbes théoriques donnant R , R' et T non pas en fonction de l'épaisseur mais de la quantité $2\delta = 4\pi\nu d/\lambda$ afin que le réseau de courbes soit valable pour toutes les longueurs d'onde.

On détermine d'autre part expérimentalement, pour une longueur d'onde donnée, les valeurs des facteurs de réflexion et de transmission relatifs à la lame mince dont on veut déterminer l'épaisseur et les constantes optiques.

Partant ensuite de la valeur expérimentale du facteur de transmission T relatif à la lame étudiée, on détermine au moyen des réseaux de courbes théoriques les valeurs R , R' et 2δ qui pourraient lui correspondre pour différentes valeurs de ν et de k dans le cas d'une lame parfaitement homogène limitée par deux faces planes et parallèles (points situés sur une droite parallèle à l'axe des ordonnées et passant par la valeur expérimentale de T). On trace ensuite en fonction de $x = k\nu$ pour différentes valeurs de ν le réseau des courbes donnant les valeurs de R théoriquement possibles étant donnée la valeur expérimentale de T . Partant de la valeur expérimentale de R , on détermine sur ces réseaux de courbes les couples de valeurs de ν et de x qui donnent un facteur de réflexion égal à celui de la lame étudiée. Ces couples de valeurs théoriquement possibles permettent de tracer la courbe $\nu = f(x)$ étant données les valeurs expérimentales de R et T .

En recommençant la même opération pour la même valeur expérimentale de T et la valeur trouvée expérimentalement pour R' , on trace la courbe $\nu = h(x)$ reliant les couples de valeurs théoriquement possibles.

Le point d'intersection des courbes $\nu = f(x)$ et $\nu = h(x)$ fournit le couple de valeurs de ν et de x satisfaisant à la fois aux valeurs expérimentales de R , R' et T .

Pour déterminer l'épaisseur, on reprend les courbes théoriques donnant R , R'

⁽¹⁾ L'un quelconque des facteurs R , R' et T peut d'ailleurs être remplacé par le changement de phase correspondant et ceci sera d'ailleurs nécessaire si la lame étant très mince, apparaît, à la précision des mesures, une relation approchée entre R , R' et T .

et T en fonction de 2δ et on lit, pour différentes valeurs de ν et κ , les valeurs de 2δ qui correspondent à la valeur expérimentale trouvée pour T . On peut alors tracer les réseaux de courbes donnant, pour différentes valeurs de ν , les variations de 2δ en fonction de κ .

A partir du couple de valeurs de ν et κ déterminées précédemment on trouve par une simple interpolation la valeur 2δ cherchée. L'épaisseur de la lame mince d s'en déduit facilement et connaissant le nombre de couches monomoléculaires formant la lame on en tirera l'épaisseur d'une couche.

Calcul des facteurs de réflexion et de transmission. — L'application de la méthode de Malé conduit au tracé des courbes théoriques représentant les variations de R , R' et T en fonction de $4\pi\nu d/\lambda$, les constantes optiques étant fixées. Il est donc nécessaire de calculer un très grand nombre de facteurs de réflexion et de transmission; afin d'opérer rapidement Malé a utilisé des procédés graphiques de calcul.

Pour calculer les facteurs de Fresnel aux interfaces on pose

$$r_1 = -\frac{(n_2/n_1) - 1}{(n_2/n_1) + 1} = -\rho_1 \exp(i\alpha_1), \quad r_2 = \frac{(n_2/n_3) - 1}{(n_2/n_3) + 1} = -\rho_2 \exp(i\alpha_2).$$

Pour déterminer r_1 et r_2 on rapporte le plan de la variable complexe au système d'axes (Oz , Oy) et on marque les points A (+1), B (-1), I (n_2/n_1), J (n_2/n_3) [fig. 3].

On obtient alors :

$$\rho_1 = \overline{IA} / \overline{IB}, \quad \alpha_1 = (\overline{IB}, \overline{IA}) :$$

$$\rho_2 = \overline{JA} / \overline{JB}, \quad \alpha_2 = (\overline{JB}, \overline{JA}).$$

Une abaque donne par simple lecture ρ et α .

Les facteurs de réflexion et transmission sont alors déterminés en utilisant le tracé d'une spirale logarithmique.

Par exemple pour R on pose

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{1}{r_1} \frac{(r_1/r_2) + \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)}{(1/r_1 r_2) + \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)} = \frac{1}{r_1} P \exp(i\theta).$$

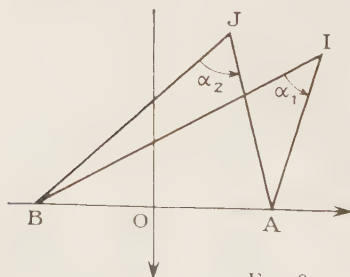


FIG. 3.

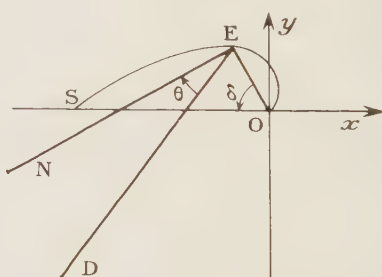


FIG. 4.

Dans le plan de la variable complexe on marque (fig. 4) les points N (r_1/r_2) et D ($1/r_1 r_2$), ce qui est très facile puisqu'on a obtenu les quantités complexes r_1 et r_2 sous forme polaire et que par suite,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \exp[\mathbf{i}(\alpha_1 - \alpha_2)], \quad \frac{1}{r_1 r_2} = \frac{1}{\rho_1 \rho_2} \exp[-\mathbf{i}(\alpha_1 + \alpha_2)].$$

Ces deux points étant portés, on marque de même le point E ($-\mathbf{e}^{-2k\delta} \mathbf{e}^{-2i\delta}$) qui décrit quand δ varie, ou ce qui revient au même quand d varie, une spirale logarithmique. On en déduit immédiatement que (fig. 4) $P = \overline{EN}/\overline{ED}$ et que $\theta = (\overline{ED}, \overline{EN})$.

Il en résulte que l'on obtient le facteur de réflexion R par la relation $R = (P/\rho_1)^2$.

On peut réaliser la même opération pour R' et T .

L'imprécision de la méthode peut provenir du tracé de la spirale. Celui-ci dépend en effet du nombre de valeurs δ que l'on a pris, nombre qui devra être d'autant plus grand que k est plus petit.

Une seconde méthode, utilisée par Malé, permet de tracer les courbes avec une précision suffisante. Elle consiste à effectuer les calculs à l'aide d'une machine à calculer ordinaire et d'une table de logarithmes. Elle a l'avantage sur la méthode purement graphique d'améliorer la précision. En particulier, lorsque R est peu différent de R' , les courbes représentant les variations de R et R' en fonction de δ seront presque confondues si l'on opère par la méthode graphique, alors que cette seconde méthode permet de les distinguer nettement; les quantités sur lesquelles on opère étant des quantités complexes, cette méthode est assez longue.

Si l'on ne veut pas utiliser la méthode graphique en raison de son manque de précision, il sera plus intéressant de recourir à l'un des deux procédés que nous avons utilisés et que nous allons exposer.

Les quantités ν et κ étant fixées, pour calculer R , R' et T en fonction de $2\delta = 4\pi \nu d/\lambda$ j'ai opéré de deux manières différentes, soit à l'aide d'une machine à calculer et d'une table d'exponentielles à 10 décimales, soit à l'aide d'une machine électronique.

A) MACHINE A CALCULER ET TABLES D'EXPONENTIELLES. — J'ai opéré en deux étapes.

1^o Par des calculs préliminaires j'ai déterminé r_1 et r_2 ainsi que toutes les quantités qui en découlent et qui sont utiles dans la détermination de R , R' et T , à savoir r_1/r_2 , r_2/r_1 , $1/r_1$, $1/r_2$, $1/r_1 r_2$.

Contrairement à la méthode de Malé, r_1 et r_2 ont été obtenus ici en notation cartésienne des nombres imaginaires, c'est-à-dire sous la forme $r_1 = a_1 + \mathbf{i} b_1$, $r_2 = a_2 + \mathbf{i} b_2$. A partir de là j'ai obtenu les quantités introduites ci-dessus en utilisant les relations

$$\frac{1}{r_1} = \frac{a_1 - \mathbf{i} b_1}{a_1^2 + b_1^2}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{a_2 - \mathbf{i} b_2}{a_2^2 + b_2^2}, \quad \frac{r_1}{r_2} = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2 - \mathbf{i}(b_2 a_1 - b_1 a_2)}{a_2^2 + b_2^2},$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2 + \mathbf{i}(b_2 a_1 - b_1 a_2)}{a_1^2 + b_1^2}, \quad \frac{1}{r_1 r_2} = \frac{a_1 a_2 - b_1 b_2 - \mathbf{i}(a_1 b_2 + a_2 b_1)}{(a_1^2 + b_1^2)(a_2^2 + b_2^2)}.$$

Les calculs ne faisant intervenir que ν et κ , les quantités obtenues sont valables, ν et κ étant fixés quel que soit 2δ .

2^o J'ai ensuite tracé les courbes représentant les variations de R , R' et T en fonction de 2δ . Le calcul a été conduit de la façon suivante.

a) Calcul de l'expression

$$\exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta) = (\cos 2\delta - i \sin 2\delta) \exp(-2k\delta).$$

La quantité $\exp(-2k\delta)$ est donnée directement par simple lecture d'une table de fonctions exponentielles ; $\cos 2\delta$ et $\sin 2\delta$ sont lus dans les tables trigonométriques : les produits sont effectués à la machine. Les différentes quantités ont été prises avec 10 chiffres significatifs.

b) Calcul de $\varphi(T) = (1/r_1 r_2) + \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)$, du carré du module de cette expression (qui figure au dénominateur des trois quantités R , R' et T) et de son inverse $1/\varphi_T^2$ réalisé automatiquement par la machine à calculer.

c) Calcul des quantités $\varphi_R = (r_1/r_2) + \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)$, $\varphi_{R'} = (r_2/r_1) + \exp(-2k\delta) \exp(-2i\delta)$ et du carré de leur module.

On peut alors obtenir R et R' :

$$R = \left(\frac{1}{r_1}\right)^2 \frac{\varphi_{R'}^2}{\varphi_T^2}, \quad R' = \left(\frac{1}{r_2}\right)^2 \frac{\varphi_R^2}{\varphi_T^2}.$$

Le procédé suivi ne serait que partiellement utilisable, si l'on voulait réaliser un calcul de phase qui nécessite en effet que l'on obtienne R et R' sous forme complexe, alors que dès le début des calculs nous avons pris le module des différentes expressions.

d) Calcul de T . Le calcul est conduit de la même manière et exige encore l'usage d'une table de fonctions exponentielles.

En nous servant d'environ 20 valeurs de 2δ pour le tracé d'une courbe, il semble que 4 h soient nécessaires pour effectuer les calculs relatifs à un couple de valeurs de v et z . Un calcul d'erreur approché montre que les trois premiers chiffres significatifs du résultat sont sûrs et souvent le quatrième. Cette affirmation est d'ailleurs largement vérifiée pour la valeur $2\delta = 0$, où les cinq premiers chiffres obtenus pour R et R' sont analogues à ceux de la valeur réelle.

B) MACHINE ÉLECTRONIQUE. — Le travail préliminaire a résidé dans la programmation du problème mathématique étudié et dans la perforation des cartes destinées à livrer ce problème à la machine. La réalisation de ce programme est longue : elle pose peu de difficultés et il est possible d'utiliser des sous-programmes normalisés pour le calcul des fonctions trigonométriques, exponentielles et également pour les opérations sur les nombres complexes. Comme dans la méthode précédente, j'ai procédé, pour résoudre le problème, en deux étapes. Tout problème de programmation conduisant à conserver dans des mémoires spéciales les quantités qui peuvent intervenir fréquemment dans le calcul, je me suis limité au calcul des quatre quantités $r_2, r_1, 1/r_1, 1/r_2$, à cause des difficultés de stockage des résultats obtenus. Il en résulte que les quantités $r_2 r_1, r_1/r_2$ et $1/r_1 r_2$ ont été réalisées en cours de programme par simple multiplication à partir de $r_1, r_2, 1/r_1, 1/r_2$.

Dans le tracé de R, R' et T j'ai pris 40 valeurs de 2δ régulièrement espacées de 20 en 20 gr. tout en gardant la possibilité d'arrêter les calculs avant, si T devenait trop petit.

Contrairement au procédé utilisé dans le cas de la machine de bureau on garde tout au long des calculs R, R' et T sous forme complexe ne passant à l'expression des modules qu'au moment d'extraire les résultats. Cette méthode a l'avantage

de permettre le calcul des phases par une simple modification d'une partie du programme.

En conclusion l'usage d'une table de logarithmes étant à éviter à cause du temps nécessaire, nous retiendrons trois méthodes pour tracer les courbes théoriques représentant les facteurs de réflexion et de transmission R , R' et T d'une lame mince, d'épaisseur d dont les indices sont fixés :

1° la méthode graphique assez rapide mais qui semble peu précise ;

2° l'usage d'une machine à calculer de bureau et d'une table de fonctions exponentielles qui permet des calculs assez rapides et précis. L'erreur commise dans la détermination de R , R' et T lorsque l'on utilise cette méthode vient principalement de l'évaluation de $\exp(-2k\delta)$ et $\exp(-k\delta)$ lorsque $k\delta$ ou $2k\delta$ ne figure pas dans la table et que l'on est obligé d'avoir recours à une interpolation (que l'on a choisie linéaire) pour déterminer la valeur exacte des lignes exponentielles correspondantes. Cette erreur ne porte certainement pas sur les cinq premiers chiffres significatifs et vraisemblablement pas sur le sixième en opérant avec une table donnant les exponentielles des nombres de 0,000 01 en 0,000 01. Dès lors il semble, comme nous l'avons dit, que la répercussion de cette erreur sur le résultat ne puisse influencer les trois premiers chiffres significatifs ;

3° l'utilisation d'une machine électronique avec laquelle la rapidité et la précision sont considérablement accrues. Pour 40 valeurs de la variable le temps nécessaire à l'extraction d'une série de résultats ne dépasse pas 4 mn. Une étude de l'erreur sur R , R' et T est ici plus difficile à réaliser mais il est certain que les résultats sont donnés avec un nombre de chiffres largement supérieur à 3. Cela provient en particulier de ce que l'on n'a plus recours à l'utilisation de table numérique et que les sous-programmes utilisés pour le calcul de $\exp(-2k\delta)$ ou $\sin \delta$ et $\cos \delta$ donnent 8 chiffres exacts.

3. Etude des facteurs de réflexion, de transmission et de l'absorption en fonction de l'épaisseur de la lame. — L'examen des courbes théoriques représentant les variations de R , R' et T en fonction de 2δ permet une étude des propriétés optiques des lames en fonction de l'épaisseur beaucoup plus facilement que l'analyse des formules. On sait que dans le cas d'une lame mince transparente ($\kappa = 0$), les facteurs de réflexion et de transmission subissent, lorsque l'épaisseur augmente, des variations d'allure sinusoïdale sauf dans le cas particulier où l'indice de la lame est égal à celui de l'un des milieux dans lequel elle baigne. On a alors les classiques phénomènes d'interférences des lames minces isotropes dans le calcul desquels on doit tenir compte des réflexions multiples dans la lame. Les valeurs des maxima ou des minima sont obtenues pour des chemins optiques égaux à un nombre entier de longueurs d'onde ou à un nombre impair de demi-longueurs d'onde. La nature des réflexions sur les faces supérieure et inférieure de la lame, déterminée par les valeurs relatives des indices n_1 , n_2 , n_3 , modifie les résultats.

Le tableau I, à double entrée, résume cette étude.

Dans le cas d'une lame absorbante ($\kappa \neq 0$) on sait que l'indice est de la forme $n_2 = \nu - i\kappa$.

Si on considère des lames dont l'indice d'extinction κ augmente alors que l'indice de réfraction ν reste fixe, on constate que pour des coefficients d'absorption

TABLEAU I

Valeurs caractéristiques des facteurs de réflexion Valeurs relatives des indices	$\left[\frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_3} \right]^2$	$\left[\frac{\frac{n_2^2 - n_1 n_3}{2}}{n_2 + n_1 n_3} \right]^2$	Remarques
$n_1 = n_2$ ou $n_2 = n_3$	valeur constante du facteur de réflexion		
$n_1 > n_3$ avec $n_2 > n_1$ ou $n_2 < n_3$	valeur des minima pour $2 n_2 d_2 = k \lambda$	valeur des maxima pour $2 n_2 d_2 = (2 k + 1) \frac{\lambda}{2}$	le minimum, jamais nul, a même valeur que le facteur de réflexion du support sans lame
$n_1 < n_2 < n_3$	valeur des maxima pour $2 n_2 d_2 = k \lambda$	valeur des minima pour $2 n_2 d_2 = (2 k + 1) \frac{\lambda}{2}$	le minimum s'annule si $n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$

$k = \kappa/\nu$, nettement inférieurs à l'unité, les courbes donnant les facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur présentent des ondulations qui s'amortissent puis disparaissent rapidement lorsque k augmente.

Pour les facteurs de réflexion R dans l'air, lorsqu'un maximum relatif subsiste, il est obtenu pour une épaisseur inférieure au quart de la longueur d'onde.

Pour les faibles valeurs de k , le facteur de réflexion R' dans le support transparent présente un minimum généralement plus petit que R , mais il peut être supérieur si κ et ν sont assez petits.

Si, pratiquement, dans le cas des lames suffisamment épaisses dont le facteur de transmission est faible, la décroissance de ce facteur suit une loi exponentielle lorsque l'épaisseur augmente, il n'en est pas de même dans le cas des lames minces où l'on retrouve également des oscillations comme pour R et R' .

Les corps avec lesquels j'ai expérimenté sont peu absorbants ($0,09 < \kappa < 0,40$) et leurs indices de réfraction sont compris entre 1,4 et 1,7.

Les figures 5 et 6 qui représentent les courbes théoriques de R , R' et T , obtenues pour $\nu = 1,4$ et 1,8 avec $k = \kappa/\nu = 0,05$; 0,2 et 0,4, nous montrent que dans le cas des corps organiques étudiés les oscillations sont nettement apparentes sauf pour T .

ABSORPTION. — L'absorption égale à $A = 1 - R - T$, lorsque la lumière vient du côté air, ou à $A' = 1 - R' - T$, lorsque la lumière vient du côté support, peut également être représentée par une courbe en fonction de l'épaisseur ou, ce qui revient au même, en fonction de 2δ .

Si le coefficient d'absorption $k = \kappa/\nu$ est grand, les courbes ne présentent aucune oscillation, mais si k est petit, les courbes présentent des maxima et des minima. Deux maxima ou deux minima successifs correspondent à des épaisseurs optiques différant entre elles de $\lambda/2$. Pour les faibles épaisseurs, on observe un premier maximum relatif de valeur moins grande.

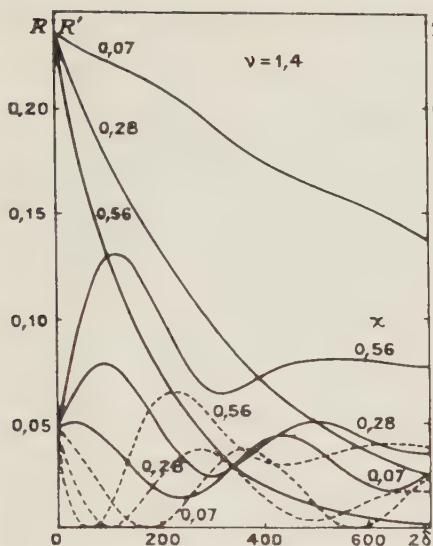


FIG. 5. — Variations de R , R' et T pour $\nu = 1,4$ et $\chi = 0,07$; $0,28$; $0,56$ (R' en traits discontinus).

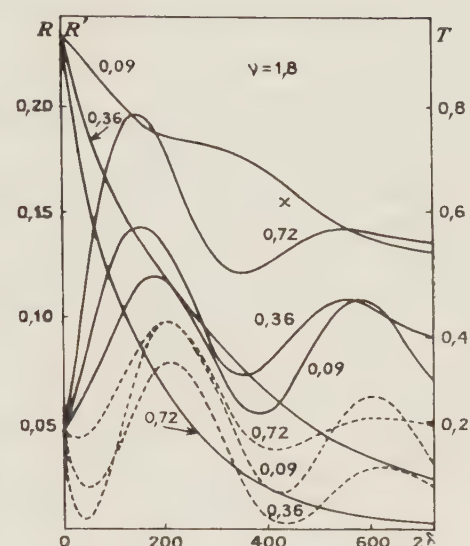


FIG. 6. — Variations de R , R' et T pour $\nu = 1,8$ et $\chi = 0,09$; $0,36$; $0,72$ (R' en traits discontinus).

Les figures 7 et 8 représentent les variations du produit $n_3 A$ et de A' en fonction de 2δ pour les valeurs de $\nu = 1,4$ et $1,8$ dans la région des épaisseurs qui nous intéressent, c'est-à-dire bien avant le premier maximum.

Il est évident que l'identité de Wolter, qui serait vérifiée quelle que soit l'épais-

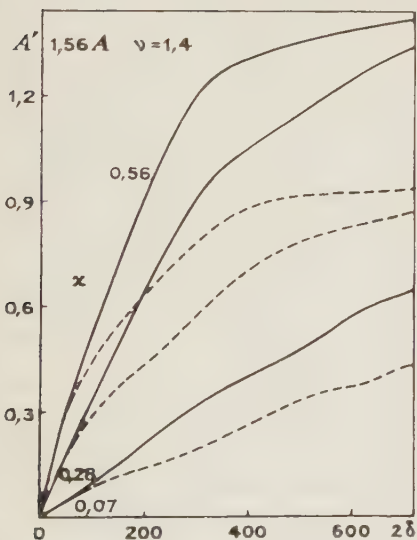


FIG. 7. — Variations de A' et $1,56 A$ pour $\nu = 1,4$ et $\chi = 0,07$; $0,28$; $0,56$ (A' en traits discontinus).

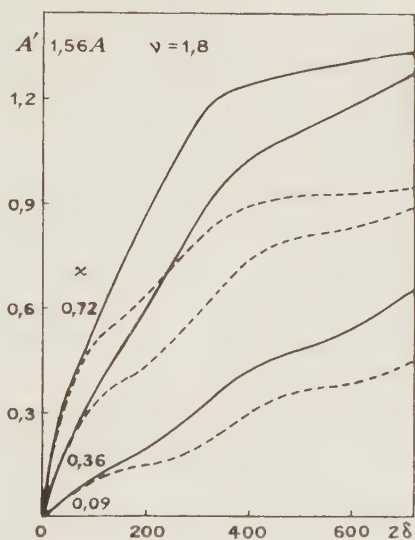


FIG. 8. — Variations de A' et $1,56 A$ pour $\nu = 1,8$ et $\chi = 0,09$; $0,36$; $0,72$ (A' en traits discontinus).

seur pour un coefficient d'absorption k très grand, n'est vérifiée ici que pour de faibles épaisseurs.

4. Variations des constantes optiques avec l'épaisseur et la structure de la lame.

— D'après l'étude précédente, il est évident que les propriétés des lames minces absorbantes peuvent s'expliquer à partir de la théorie électromagnétique si l'on admet que les constantes optiques d'une lame mince varient avec l'épaisseur de cette dernière. Or, depuis le début du siècle, plusieurs auteurs ont montré que les « constantes » optiques des lames métalliques minces sont différentes de celles du corps pris à l'état massif et fonctions de l'épaisseur de la lame.

En marge d'une explication de ces variations, d'ailleurs abandonnée, basée sur l'altération de la substance, on a imaginé diverses théories ne différant que par l'hypothèse de base relative à l'organisation structurale des lames. Ces hypothèses font en effet intervenir la structure lacunaire des lames et, d'une façon plus précise, la forme des microcristallites, constituant les lames métalliques minces. Dans l'étude de la variation des constantes optiques on conçoit tout l'intérêt qui s'attache à la détermination de celle des théories qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux.

Il y a quelques années on retenait encore les trois théories suivantes dont seules les deux premières admettaient, comme hypothèse de base relative aux calculs, que la lame mince est homogène, isotrope et à faces planes et parallèles.

1° Dans le cas des lames très minces, le mouvement des électrons est gêné lorsque l'épaisseur est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen, dont la valeur est par suite diminuée. Il doit alors en résulter une réduction de la conductibilité et, par conséquent, une variation des constantes optiques. Aucun changement de la valeur de la densité moyenne de la lame n'est justifiable dans cette hypothèse.

2° A côté d'une variété identique à celle qui constitue les métaux à l'état massif, certains auteurs ont admis l'existence d'une variété amorphe des métaux en lames minces. Cette seconde phase, représentée par un état désordonné entièrement différent du réseau cristallin, peut évidemment donner lieu aux anomalies observées.

3° Supposons maintenant que l'hypothèse de base des calculs (lame homogène à faces planes et parallèles) qui a servi à établir les formules, ne soit plus satisfaite et admettons par exemple que les lames aient une structure « granulaire », c'est-à-dire qu'elles soient fissurées ou constituées de gouttelettes distinctes. De ce fait, pour un volume donné, les lames minces étant moins compactes, ont moins d'électrons libres par unité de volume que la substance massive. Dans ce cas, on doit avoir non seulement une augmentation de la résistivité et une variation des constantes optiques, mais aussi une diminution de la densité.

Comme on l'a vu, des difficultés essentielles résultant de l'interdépendance des différentes quantités mesurées rendaient impossible la détermination simultanée des trois inconnues v , κ et d . On était donc amené à déduire l'épaisseur d'une pesée et il devenait impossible de déterminer la densité effective de la lame.

La mise au point de nouveaux procédés de mesure et de calcul ayant permis de déterminer cette caractéristique des lames, il ressort des résultats obtenus par différents auteurs que la densité moyenne des lames est inférieure à celle du métal

massif. L'élimination de la première de ces théories, qui s'oppose à une variation de densité, en résulte.

Les diagrammes de diffraction électronique montrant que dans le cas des lames les plus minces, on retrouve un réseau cristallin normal ne justifient pas la seconde hypothèse, que les mesures de conductibilité font également éliminer.

Seule restait alors la « théorie des grains » dont la première forme, due à Maxwell-Garnett, étendait aux lames minces la constitution des solutions métalliques colloïdales. Les auteurs admettaient que pendant la formation de la lame les atomes se déplaçaient sur le support se fixant aux germes de cristallisation pour donner des gouttelettes sphériques de métal. De diamètres différents, mais faibles devant λ ces gouttelettes immergées dans un milieu non absorbant seraient réparties d'une manière non isotrope suivant trois dimensions [27].

L'étude des lames minces au microscope électronique et par diffraction des électrons a montré que ces dernières sont formées de microcristallites séparés les uns des autres et dont le réseau cristallin est le même que celui du métal compact. Il semble alors correct d'admettre que la masse spécifique de ces gouttelettes est la même que celle du métal massif tandis que la masse spécifique moyenne pour un volume assez grand sera plus faible. De plus, les dimensions des microcristallites étant du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le métal, le déplacement de ces derniers doit être gêné et, par conséquent, la conductibilité et l'absorption plus faibles que celles du métal massif.

La méthode de Malé, de détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur, ou la méthode précise de Schopper utilisant la mesure de la phase absolue par compensation de l'intensité, ayant permis la détermination de valeurs univoques des constantes optiques et l'épaisseur optique des lames, il est alors utile d'obtenir par pesée leur épaisseur massique. En effet, cette dernière valeur est nécessaire pour déterminer le « taux de remplissage », donnée qu'il faut connaître si l'on veut comparer quantitativement les résultats expérimentaux à la théorie de Maxwell-Garnett. En fait, Schopper, ne pouvant atteindre dans ce cas que la polarisation globale de la lame et non ν , κ et d séparément, a trouvé un désaccord entre la théorie et l'expérience.

La théorie ne rendant pas parfaitement compte des résultats expérimentaux on en a déduit qu'une des hypothèses de base, à savoir la répartition suivant trois dimensions des particules sphériques, qui en fait adhèrent à un support transparent, n'était pas exacte.

Une autre hypothèse, due à David, suppose que les granules métalliques sont des ellipsoïdes de révolution répartis suivant deux dimensions. Selon Schopper [11] si l'on compare les résultats à cette théorie, la concordance est meilleure à condition d'introduire le taux de remplissage et de supposer que les rapports des axes des ellipsoïdes sont distribués statistiquement autour d'une valeur la plus probable.

Bien que dans ce cas, il soit beaucoup plus difficile de tenir compte des interactions des granules, la confrontation de l'expérience et de la théorie permet en effet de conclure que les amas d'atomes sont des formations plates et qu'il n'y a presque pas de gouttelettes sphériques. Dans la préparation des lames métalliques par évaporation-condensation, ces amas s'étendraient donc principalement selon

le plan du support, tandis que leur épaisseur normale augmenterait relativement peu.

En perfectionnant la théorie initiale des grains, c'est-à-dire en considérant les diverses formes que peuvent avoir ces derniers, on peut donc expliquer quantitativement les anomalies observées.

Il est à remarquer que si, pendant longtemps, il est apparu impossible de faire un choix définitif entre les différentes théories, cela provient du fait qu'il était difficile de se rendre maître des paramètres influençant la préparation des lames, ce qui faisait naître des différences dans les résultats obtenus.

Bien que le procédé de préparation par évaporation-condensation, en supplantant l'ancien procédé par pulvérisation cathodique, ait permis d'une part de mieux définir les conditions de formation (influence de la pression) et d'autre part de réduire considérablement les influences perturbatrices dues aux gaz, la méthode de préparation des lames organiques que j'ai utilisée met en jeu des conditions de formation plus facilement reproductibles et plus souples. En effet, les couches monomoléculaires déjà orientées sur phase liquide peuvent être également plus ou moins comprimées avant leur dépôt sur le support transparent.

J'ai pensé que dans le cas de lames minces organiques la comparaison de lames de même substance, constituées par un même nombre de couches monomoléculaires de structures différentes, serait intéressante. En effet, si elles existent, les variations des indices de réfraction et d'extinction en fonction de l'épaisseur, ainsi que la variation de cette dernière avec le nombre de couches constituantes devraient pouvoir apporter quelques précisions sur l'organisation structurale des lames et sur les relations de leurs constantes optiques avec l'épaisseur.

D'une façon plus précise,

1° il fallait établir si, comme dans le cas des lames minces métalliques, ν et κ varient avec l'épaisseur de la lame et de plus si « l'épaisseur optique » est une fonction linéaire du nombre de couches monomoléculaires constituant la lame mince ;

2° dans le cas de lames formées par des couches dont les structures ont été préalablement modifiées par compression, il fallait s'assurer de la variation possible de ν et κ avec la densité superficielle, puis établir s'il y a eu variation de l'épaisseur optique de la couche monomoléculaire du fait de la compression superficielle. La couche étant parfaitement homogène, si son épaisseur varie avec la compression, cette étude doit permettre de conclure quant au comportement mécanique de l'ensemble de la molécule orientée à la surface de l'eau lorsqu'on la comprime dans le plan de ce support.

Pour faire cette étude, j'ai été amené à préparer et à mesurer :

1° des séries de lames de diverses substances organiques : hémine, protoporphyrine et bleu organol, de structures aussi identiques que possible et formées d'un nombre croissant de couches monomoléculaires ;

2° deux lames constituées chacune par un même nombre de couches monomoléculaires d'une même substance et dont les structures, différentes pour chacune des deux lames, ont été fixées par l'action de la pression superficielle sur les couches monomoléculaires.

II. Méthodes et appareils

5. *Etude physicochimique des couches monomoléculaires.* — Certaines substances sont susceptibles de s'étaler indéfiniment sur phase liquide, après s'être réduites à l'épaisseur d'une seule assise moléculaire. Généralement le support liquide est une solution aqueuse dont on modifie le pH ou la concentration en électrolytes afin d'obtenir des couches stables. La mise en évidence par l'expérience classique de H. Devaux de l'extension spontanée d'acide oléique sur une surface parfaitement propre d'eau jalonnée de grains de talc permet d'assister à une véritable « explosion à deux dimensions » chassant brutalement le talc vers les bords de la cuve. Si la quantité d'acide déposé est extrêmement faible, l'extension paraît s'arrêter à un cercle d'aire limitée, mais en fait les molécules de ce film s'écartent de plus en plus les unes des autres jusqu'à ce qu'une substance étrangère souillant la surface s'oppose à leur mouvement ; l'extension du film est illimitée.

1. *Etude des pressions superficielles.* — Cette expérience et d'autres dues en particulier à A. Marcellin [12, 13] suggèrent l'existence d'une sorte de pression à deux dimensions exercée par la couche grasse dans le plan de la surface liquide. L'analogie que présente ce phénomène avec celui de l'expansion d'un gaz a conduit à appeler « pression superficielle » la force qu'exerce la couche sur chaque centimètre du périmètre de la surface qu'elle occupe. Cette pression étant numériquement égale à l'abaissement de la tension superficielle de la phase liquide servant de support, deux types d'appareils seront susceptibles de mesurer la pression superficielle. On peut, en effet, soit mesurer avec un tensiomètre la tension superficielle du liquide parfaitement propre, puis celle du même liquide recouvert par le film à étudier, soit mesurer directement la pression à l'aide de manomètres superficiels. Ces derniers, dont le principe est dû à Langmuir [14], paraissent d'un emploi plus commode.

La surface d'un liquide placé dans une cuve rectangulaire est séparée en deux compartiments par une barrière mobile. On dépose dans l'un des compartiments, après avoir soigneusement nettoyé la surface, un film dont la poussée tend à déplacer cette barrière. La force nécessaire pour empêcher cette dernière de se déplacer permet de mesurer la pression superficielle. On peut en général comprimer le film à l'aide d'une bandelette qui s'appuie sur les bords de la cuve. Les appareils basés sur ce principe diffèrent essentiellement par la façon dont on réalise la mesure de la poussée sur la barrière et l'étanchéité de la séparation des deux compartiments.

Les manomètres superficiels utilisés en France, depuis les travaux d'A. Marcellin [13], comportent le plus souvent un corps de pompe constitué par un cadre de mica paraffiné. La bandelette mobile et le piston sont faits de la même matière. La barrière est reliée au bord du cadre par des joints très souples. Il est possible d'étaler sur la surface ainsi délimitée une couche superficielle de masse connue. S'il s'agit d'un corps à étalement spontané comme l'acide oléique, on peut en peser une quantité infime et la déposer directement, mais la pesée d'une quantité de l'ordre du millième de milligramme étant délicate, la technique

de la solution titrée très diluée dans un solvant volatil est beaucoup plus générale et plus aisée. Après étalement, on peut diminuer la surface offerte à la couche,

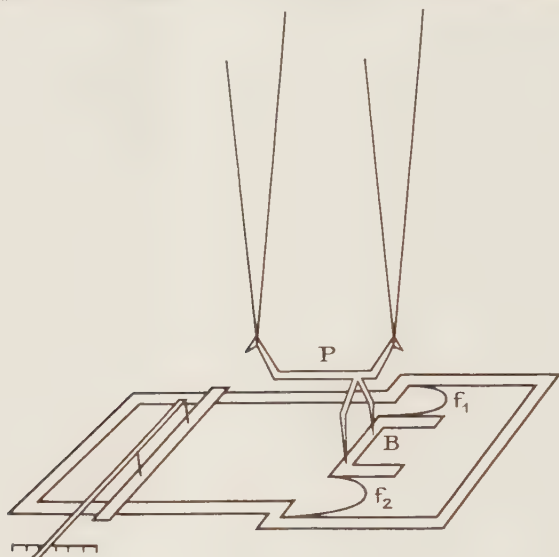


Fig. 9. — Manomètre superficiel (d'après Guastalla).

donc la comprimer, et construire une courbe représentant la pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire pour une température donnée.

Pour effectuer ce travail sur les substances qui m'intéressent, j'ai réalisé un appareil de ce type, le manomètre à suspension pendulaire de Guastalla [15], qui permet l'évaluation directe de la pression superficielle sans étalonnage préalable.

Dans cet appareil (fig. 9) la poussée de la couche d'étalement sur la barrière mobile B se transmet à une pièce pendulaire P de masse connue attachée à une suspension bifilaire de longueur connue. Les déplacements horizontaux du pendule, proportionnels aux pressions, sont amplifiés optiquement. La pression est lue directement sur une échelle où l'on observe les déplacements de l'image d'un index faisant partie de la pièce pendulaire. L'étanchéité de la séparation des deux compartiments est assurée ici par deux fils de soie très fins (f_1 et f_2), enduits de vaseline et reliant la barrière mobile aux côtés du cadre de mica.

2. *Etat physique des couches monomoléculaires.* — On sait que l'étude de la pression en fonction de l'aire moléculaire permet de classer les films en trois catégories.

1° *Films dits « gazeux »* dans lesquels les aires moléculaires sont considérables et les pressions superficielles très faibles. Les molécules disposant d'une aire moyenne plus grande que leur encombrement réel, il s'agit d'un état qui présente de grandes analogies avec l'état gazeux des corps tridimensionnels (Adam & Jessop [16]).

Si l'on souffle doucement au ras de la surface d'un film dans cet état gazeux, les molécules jalonnées par du talc se rassemblent dans un coin de la cuve.

2° *Films dits « liquides »*. Dans cet état, le film jalonné de talc, tourbillonne sous un jet d'air très léger, trop faible pour comprimer d'une façon notable. Bien que la compressibilité soit encore très grande on peut assimiler cet état à un état « liquide lâche ». Si on augmente un peu la pression, on arrive à un état particulier de la matière superficielle qui serait un état mésomorphe (Dervichian [17]), le film est toujours fluide sous le jet d'air, c'est-à-dire analogue à un liquide : c'est l'état « liquide serré ». Dans certains cas une telle compression amène au contraire le film dans un état instable pour lequel le chevauchement des molécules fait retomber la pression vers une valeur limite : on dit qu'il y a « collapse ».

3° *Films dits « solides »*. Parfois en comprimant un film à des aires inférieures à certaines limites la pression monte très rapidement mettant en évidence un état différent des états précédents. Ces films ne tourbillonnent pas sous un jet d'air léger. Dans cet état les aires moléculaires sont très voisines de la section droite de la molécule dans le cristal. Certains auteurs rapprochent cet état d'un état solide.

3. *Détermination des aires moléculaires*. — Si on étale sur une surface S la masse m d'une substance dont la masse moléculaire est M , la surface σ occupée par une molécule est donnée par la formule

$$\sigma = \frac{S}{(m/M) N} = \frac{S M}{m N},$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Le manomètre superficiel de Guastalla permettant de tracer la courbe représentant la pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire σ on peut lire directement sur cette courbe la surface d'encombrement d'une molécule pour une pression donnée.

6. *Préparation des lames minces*. — Les lames sont obtenues par dépôt, sur un support solide, de couches monomoléculaires étalées sur une phase liquide, généralement de l'eau.

Un solvant approprié permet d'obtenir des solutions titrées commodément à manier et dont un volume déterminé permet de déposer une quantité connue de la substance à étudier. La molécule insoluble dans l'eau s'orientant à la surface de cette dernière grâce à ses groupements hydrophiles, il est assez aisé d'amener la couche à se déposer dans des conditions toujours identiques, sur un support transparent, par écoulement de l'eau. Un ajutage situé au bas du cristalliseur permet de régler la vitesse d'écoulement (fig. 10).

Les dépôts se font généralement sur une lame prismatique de verre, quartz ou silice fondue, de forme carrée, de 5 cm de côté et d'angle voisin de 30°.

Le support, nettoyé avec un soin tout particulier (acide ou base et eau distillée), est placé horizontalement dans le cristalliseur que l'on remplit d'eau distillée à ras bord à l'aide d'un second ajutage. La surface de l'eau est ensuite nettoyée plusieurs fois avec soin au moyen d'une feuille de papier de soie posée à plat et retirée tangentiellement.

Afin d'éviter les tractions accidentelles dues à l'accrochage de la lame par les parois du cristalliseur lors de l'écoulement de l'eau, j'ai formé généralement la couche à l'intérieur d'une boucle de soie paraffinée posée à la surface de l'eau.

Cette boucle, dont on s'assure de l'adhésion parfaite à la surface de l'eau, isole la couche des parois et délimite sur l'eau une surface d'aire donnée; il suffit alors de déposer à l'intérieur de la boucle une quantité déterminée de solution.

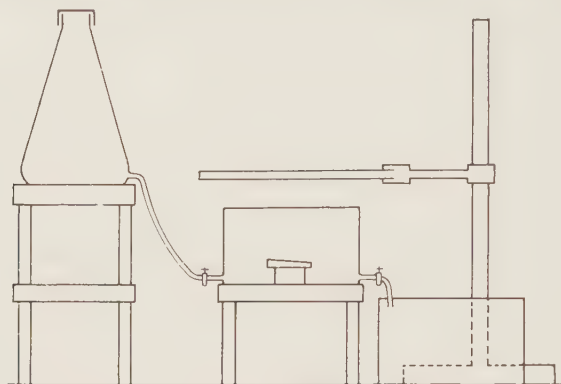


FIG. 10. — Appareillage de dépôt.

Par élimination du solvant (par exemple évaporation du benzène et dissolution de la pyridine) il reste à la surface de l'eau une lame monomoléculaire de forme circulaire, isolée de la paroi et bien délimitée.

Afin de réduire les lacunes j'ai parfois comprimé la couche en déposant entre le fil de soie et le cristalliseur une petite quantité d'un corps qui, comme l'acide oléique par exemple, se répand et exerce sur le pourtour de la couche une pression uniforme. Le bord de la couche est alors déformé et la surface réduite. La couche monomoléculaire une fois organisée, on abaisse très lentement le niveau de l'eau afin qu'elle se dépose sur le support prismatique. La présence de petites lentilles du corps compresseur à la surface de l'eau assure, lors de l'écoulement, une pression constante en remplaçant les molécules qui s'accrochent aux parois.

En répétant plusieurs fois cette opération de dépôt sur le même support, on peut réaliser une lame mince qui se présente comme un milieu stratifié comportant un grand nombre de couches monomoléculaires superposées.

Après chaque dépôt, on enlève la couche, à l'aide d'un solvant, sur une moitié de la surface du support. Ce nettoyage est limité par une ligne de plus grande pente de manière que l'épaisseur du support transparent traversé par le flux lumineux soit la même pour les deux plages de mesure. En se colorant le coton imprégné de solvant et ayant permis d'effacer la couche, atteste le dépôt de cette dernière. On parfait le nettoyage à l'aide de benzène puis de papier de soie, ensuite on nettoie, également et entièrement, l'autre face du support transparent.

7. Mesure des facteurs de réflexion et de transmission. — *1. Principe des mesures.* — Pour mesurer les facteurs de réflexion R_L , R'_L de la lame mince dans l'air ou dans le support et le facteur de transmission T , on utilise un spectrophotomètre photoélectrique.

Le principe de la mesure réside dans la comparaison des flux réfléchis ou transmis par la lame aux flux réfléchis ou transmis par le support nu. Le courant pro-

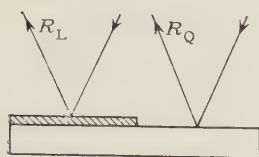


FIG. 11.

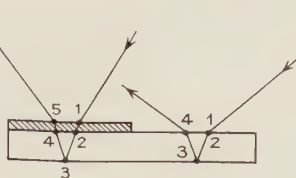


FIG. 12.

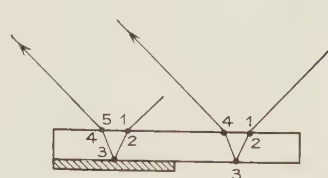


FIG. 13.

duit par le phototube étant proportionnel au flux reçu, la mesure envisagée se fait alors facilement en établissant le rapport des elongations du spot du galvanomètre. De plus cette méthode, qui a l'avantage de comparer des flux de même grandeur, permet les mesures de ces facteurs avec une incertitude relative inférieure à 5×10^{-3} .

Le support transparent sur lequel on dépose les couches doit être légèrement prismatique afin que la séparation des faisceaux réfléchis par les deux faces soit suffisante pour que l'on puisse choisir l'un ou l'autre des faisceaux suivant la mesure envisagée.

Après le dépôt des couches monomoléculaires, le support, étant mis à nu sur une moitié limitée par une ligne de plus grande pente, une simple translation du support dans un plan vertical suffit alors pour que le flux lumineux incident soit reçu par la lame ou par la partie dénudée en des points du support d'épaisseurs égales.

Comme le montrent les relations suivantes, il faudra opérer sur les deux faces du support.

a) *Réflexion côté air* (fig. 11). — En considérant un même flux incident Φ_0 , on a, pour les flux Φ_L et Φ_Q réfléchis dans l'air respectivement par la lame et le support de quartz,

$$\Phi_L/\Phi_Q = R_L/R_Q = \alpha, \text{ d'où } R_L = \alpha R_Q,$$

en appelant α le rapport des elongations du spot, R_L et R_Q les facteurs de réflexion absolus de la lame et du quartz.

b) *Transmission* (fig. 12). — Soit A l'absorption du quartz dans la partie d'égale épaisseur où se fait la mesure et T le facteur de transmission de la lame, si on prend pour simplifier $\Phi_0 = 1$ on a

	côté lame	côté quartz
en 1	1	1
en 2	T	$1 - R_Q$
en 3	$T R_Q (1 - A)$	$(1 - R_Q) R_Q (1 - A)$
en 4	$T R_Q (1 - A)^2$	$(1 - R_Q) R_Q (1 - A)^2$
en 5	$T^2 R_Q (1 - A)^2$	$(1 - R_Q)^2 R_Q (1 - A)^2$

les mesures donnent, comme rapport des elongations du spot,

$$\beta = T^2 R_Q (1 - A)^2 / (1 - R_Q)^2 R_Q (1 - A)^2 = T^2 / (1 - R_Q)^2,$$

$$\text{d'où} \quad T = \sqrt{\beta} (1 - R_Q).$$

c) *Réflexion côté support* (fig. 13). — Le support ayant été retourné de façon que le flux incident frappe la face sans dépôt, on a, avec ces mêmes conventions,

	côté lame	côté quartz
en 1	1	1
en 2	$1 - R_Q$	$1 - R_Q$
en 3	$(1 - R_Q) R'_L (1 - A)$	$(1 - R_Q) R_Q (1 - A)$
en 4	$(1 - R_Q) R'_L (1 - A)^2$	$(1 - R_Q) R_Q (1 - A)^2$
en 5	$(1 - R_Q)^2 R'_L (1 - A)^2$	$(1 - R_Q)^2 R_Q (1 - A)^2$

Nous mesurons

$$\gamma = (1 - R_Q)^2 R'_L (1 - A)^2 / (1 - R_Q)^2 R_Q (1 - A)^2 = R'_L / R_Q,$$

d'où

$$R'_L = \gamma R_Q.$$

d) *Détermination de R_Q* . — Généralement le support utilisé est en quartz ; dans ce cas à partir de tables numériques donnant l'indice ordinaire du quartz (indice qui correspond aux cas de mesures faites en incidence normale pour un quartz taillé perpendiculairement à l'axe), on détermine les valeurs du facteur de réflexion du quartz pour certaines longueurs d'onde à l'aide des formules de Fresnel. Pour les mesures effectuées sur des supports de verre on compare le facteur de réflexion du support à celui du quartz nu pour chaque longueur d'onde utilisée.

2. *Appareillage*. — Le spectrophotomètre utilisé comprend essentiellement : une source lumineuse stabilisée suivie d'un monochromateur à prisme et optique de quartz ;

une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons recevant le faisceau qui, issu du monochromateur, a été réfléchi par la surface à étudier montée sur un dispositif mécanique ;

un galvanomètre sensible mesurant directement l'intensité du courant fourni par le phototube.

a) *Montage optique*. — La source lumineuse est constituée par une lampe S à filament de tungstène de 12 V (40 W) survoltée à 14 V. Pour obtenir le maximum de précision dans les mesures, il est nécessaire que le flux lumineux émis par cette lampe soit rigoureusement constant, c'est-à-dire qu'elle doit être alimentée sous une différence de potentiel constante.

Pour cela, on dispose d'une batterie d'accumulateurs au plomb (40 V, 200 Ah) qui alimente la lampe à travers un ensemble de deux rhéostats réglables. La tension aux bornes de celle-ci est maintenue constante à l'aide d'une batterie « tampon » de 14 V montée comme l'indique le schéma (fig. 14). Après avoir laissé fonctionner la lampe pendant une quinzaine de minutes, on commut l'accumulateur tampon et on règle les résistances en sorte que le milliampèremètre mA ne dévie pas, c'est-à-dire qu'aucun courant ne passe dans la branche du circuit comprenant la batterie de 14 V. On court-circuite alors mA et le circuit peut être utilisé.

Afin d'assurer une bonne régulation les deux batteries fonctionnent toujours dans leur palier de décharge.

Deux lentilles en quartz forment l'image du filament de tungstène de la source lumineuse sur la fente d'entrée courbe, à ouverture symétrique réglable, du monochromateur.

Appareil du type à déviation constante de 180° , afin de supprimer l'élargissement dyssymétrique des raies spectrales, ce monochromateur a une fente de sortie droite, à ouverture symétrique et réglable.

Le faisceau issu de l'appareil a été préalablement limité en adjoignant à la fente d'entrée un volet réducteur de hauteur, il est reçu à sa sortie sur un achromat L_3 qui donne une image de la fente de sortie sur la surface à étudier.

Etant reçu par cette surface sous une incidence voisine de la normale, le faisceau, après réflexion, est renvoyé sur la cellule à l'aide de deux miroirs aluminés.

Des diaphragmes D_1 et D_2 , placés sur le trajet du faisceau, diminuent la diffusion dans le sens de la hauteur, c'est-à-dire perpendiculairement à la fente de sortie, de façon que l'image, qui a une largeur de 3 mm et une hauteur de 4 mm, soit très nettement limitée.

Pour la mesure correcte des facteurs de réflexion et de transmission il est nécessaire que le faisceau réfléchi par la lame mince ou son support parvienne toujours à la même partie de la photocathode, la sensibilité de cette dernière étant localement variable.

Dans ce but, un système optique L_4 placé devant la photocathode donne sur cette dernière une image non ponctuelle de la partie éclairée de la lame mince.

b) *Dispositif mécanique.* — Un châssis métallique C, destiné à fixer le support prismatique transparent, est supporté par une plate-forme circulaire dont on assure l'horizontalité à l'aide de trois vis calantes v. Cette plate-forme est montée sur un statif de microscope assurant le déplacement vertical du châssis. On peut ainsi exposer alternativement, au flux lumineux issu du monochromateur, le support de la lame dans une partie de sa surface nue ou couverte par la lame mince. Deux butées b et b' réglables limitent ces déplacements verticaux de telle façon que la fente de l'image de sortie couvre toujours les mêmes surfaces. La ligne médiane de séparation lame-support nu étant horizontale et suivant une ligne de plus grande pente l'épaisseur traversée par le flux lumineux est la même pour ces deux positions de mesure.

Les déplacements horizontaux du statif se font dans deux directions perpendiculaires, à l'aide de deux glissières G et G' commandées chacune par une molette munie d'une tige filetée.

L'ensemble est porté par un plateau circulaire horizontal H, mobile autour de son axe, monté sur un chemin de roulement à billes. Ce dispositif mécanique d'une grande souplesse d'utilisation permet :

1° de centrer parfaitement le châssis supportant l'étalon, de telle façon qu'il puisse pour le réglage pivoter autour d'un axe vertical passant par son centre ;

2° d'obtenir la verticalité de la face antérieure du support prismatique de quartz.

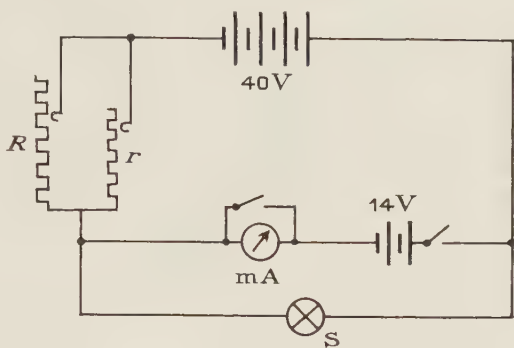


FIG. 14.

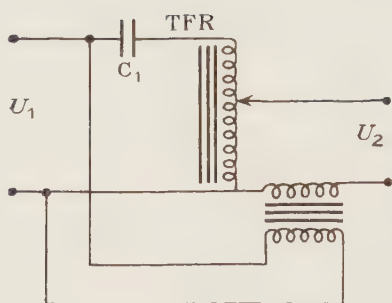


FIG. 15.

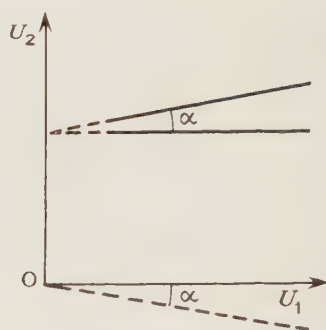


FIG. 16.

c) *Le récepteur.* — Le photomultiplicateur employé est un tube G.67 F. M. de Lallemand [18]. Il s'agit d'un tube à sept étages de multiplication dont la photocathode antimoine-césium possède un maximum de sensibilité dans le spectre visible. La fenêtre, très mince, de ce tube reste transparente aux radiations ultraviolettes jusqu'à $\lambda = 2\,300\text{ \AA}$.

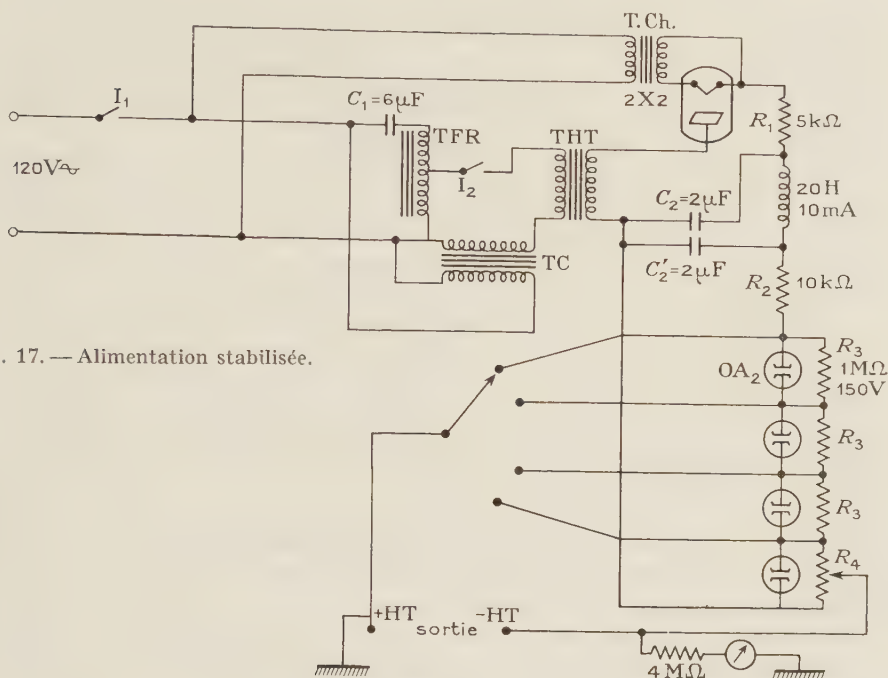
Bien que, par construction, l'isolement des dynodes rende les courants de conduction très faibles, même lors de l'emploi en fonctionnement continu, j'ai été amené, afin de réduire au minimum les courants de fuite, à silicuner les sorties du tube. Par ailleurs, toutes les connexions extérieures ont été montées sur plexiglas et le câblage réalisé en câble coaxial isolé au polyéthylène.

En outre, l'ensemble cellule-résistances a été soigneusement mis à l'abri de l'humidité par un carter métallique étanche dont l'atmosphère préalablement desséchée n'est en rapport avec l'air extérieur que par l'intermédiaire d'un appareil desséchant au chlorure de calcium dont l'entrée d'air est munie d'un tube capillaire.

Le phototube, qui débite directement sur le galvanomètre, est protégé en limitant l'intensité à environ $2 \times 10^{-8}\text{ A}$. On l'utilise en courant continu suivant la technique préconisée par Lenouvel [19] dont nous avons modifié le montage en remplaçant les tubes fer-hydrogène insérés dans les circuits primaires par un montage à transformateur ferrorésonnant compensé qui nous paraît posséder une inertie plus faible et, par conséquent, présenter plus de garantie contre les variations brusques du courant du secteur.

L'autotransformateur ferrorésonnant TFR (fig. 15) fonctionne en saturation ; un condensateur C_1 a été placé en série avec le primaire de sorte que ce circuit soit en résonance sur la fréquence du secteur. On peut ainsi espérer diminuer approximativement dans un rapport de 8 à 12 les variations de ΔU_2 à ΔU_1 de la tension U_2 du secondaire à celle U_1 du primaire, c'est-à-dire obtenir un coefficient de régulation $X = \Delta U_1 / \Delta U_2$ de l'ordre de 8 à 12. L'idéal serait d'avoir un coefficient infini au moins dans un domaine de variation de U_1 assez grand (par exemple $110 \pm 40\text{ V}$).

On peut s'en approcher beaucoup en opposant à la tension U_2 celle développée aux bornes du secondaire d'un petit transformateur ordinaire dont le primaire est alimenté sous la tension U_1 . Il suffit, en effet, pour cela que sa courbe $U'_2 = f(U_1)$ soit symétrique, par rapport à l'horizontale, de la courbe $U_2 = f(U_1)$ du transfor-



mateur ferrorésonnant. Lorsqu'on couple en série les secondaires de ces deux transformateurs on obtient alors pour U_2 une horizontale (fig. 16).

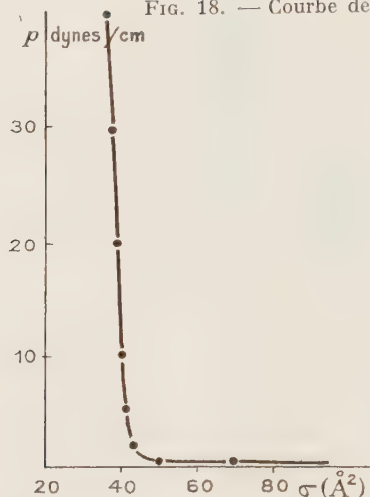
Le raisonnement ci-dessus n'est valable qu'autant que la fréquence du secteur reste stable. En effet dans le cas d'un transformateur ferrorésonnant, l'expérience montre qu'à tension primaire constante la tension secondaire varie linéairement, en première approximation, avec la fréquence ; mais celle-ci, pour les nécessités de l'interconnexion, est maintenue rigoureusement stable, par un contrôle de tous les instants ; nous pouvons donc considérer en pratique le montage à ferrorésonance comme intéressant pour résoudre notre problème.

Nous donnons (fig. 17) le schéma d'ensemble du dispositif que nous avons utilisé et dans lequel nous avons associé une alimentation à transformateur à primaire accordé et secondaire compensé, à une chaîne de régulateurs au néon spécialement triés.

III. Résultats expérimentaux

8. **Hémine.** — 1. *Généralités.* — Nous avons choisi comme premier matériel d'étude l'hémine. Ce corps peut être considéré comme le chlorure de l'hématine qui, avec la globine, constitue le pigment du sang. Sa formule chimique est bien connue ; autour d'un atome central de fer sont réunis quatre noyaux pyrroliques dont deux portent une chaîne propionique. La présence des groupements carboxyles confère à la molécule une polarité qui l'oriente à la surface de l'eau ; tous les autres groupements étant en effet hydrophobes, la couche monomoléculaire

FIG. 18. — Courbe de compression d'une couche monomoléculaire d'hémine.



superficielle est constituée par des molécules « fichées » dans l'eau par les deux chaînes propioniques.

Insoluble dans l'eau, peu ou très peu soluble dans les solvants organiques, l'hémine est très soluble dans la pyridine avec laquelle elle donne une combinaison. C'est un corps par ailleurs extrêmement absorbant, dont le spectre d'absorption présente, quel que soit le solvant, une bande d'absorption vers 4 000 Å en relation avec sa structure tétrapyrrolique.

La technique d'étalement qui a été utilisée pour obtenir ces couches monomoléculaires d'hémine est la méthode de la solution titrée dans un solvant volatil. Le solvant choisi est

un mélange pyridine-benzène (1 pour 4) ; ce dernier corps facilite l'expansion de la couche qui s'étale alors sur l'eau à cause de sa faible solubilité et de son caractère polaire.

L'étude de la compression d'un film d'hémine est faite à l'aide du manomètre à suspension pendulaire. La courbe caractéristique de la pression superficielle en fonction de la surface occupée par le film montre que les pressions varient peu quand la surface offerte au film est grande, pour s'élever ensuite très rapidement pour de faibles variations de surface (fig. 18). Pour des pressions très faibles on est en présence d'un film du type « gazeux », mais pour une pression de 30 dynes/cm, pression à laquelle nous avons obtenu des couches vraisemblablement homogènes, le film est du type « solide ».

La détermination, en fonction des pressions superficielles, de l'aire occupée par chaque molécule m'a donné pour une pression de 30 dynes/cm une surface moléculaire d'environ 40 Å².

2. Etude optique. — a) *Couches en contact avec les parois du récipient.* — Au début de l'expérimentation, me basant sur les surfaces d'encombrement moléculaire de l'hémine déposée sur l'eau et données par A. E. Alexander [20], j'ai préparé une solution dont un volume connu déposé sur une surface déterminée de liquide devait permettre de la recouvrir par une couche monomoléculaire. Abaisant très lentement le niveau de l'eau, j'ai ainsi préparé, par dépôt sur support transparent, une série de douze lames d'hémine dont les épaisseurs variaient régulièrement de 1 à 12 couches monomoléculaires.

Les résultats obtenus dans cette expérimentation m'ont permis de tracer les courbes représentant les facteurs de réflexion R et R' et de transmission T pour chacune des lames en fonction de la longueur d'onde [21]. Ces courbes étant semblables aux ordonnées près, je donnerai en exemple celles qui sont relatives à la lame constituée par une série de 10 couches superposées (fig. 19).

Pour une longueur d'onde déterminée choisie dans la bande d'absorption, soit

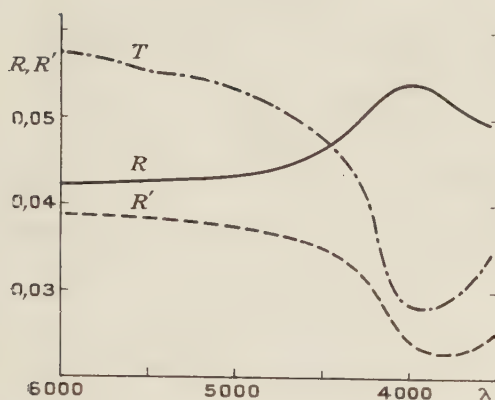


FIG. 19. — Lames non cerclées. R , R' et T en fonction de λ ; lame formée par 10 couches.

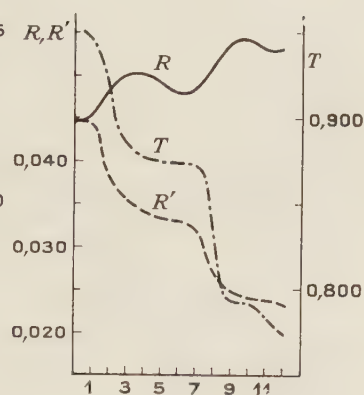


FIG. 20. — Lames non cerclées. Variations de R , R' et T en fonction du nombre de couches pour $\lambda = 4000 \text{ \AA}$.

4 000 Å, les facteurs R , R' et T tracés en fonction de l'épaisseur permettent d'obtenir des courbes (fig. 20) présentant des oscillations très irrégulières. Ces résultats, comme le confirmeront les expériences suivantes, paraissent en relation avec une structure très lacunaire de ces couches. Non isolées des parois du récipient, les couches monomoléculaires sont soumises de ce fait à des tractions dues au dépôt d'hémine sur les parois lors de l'abaissement du niveau par écoulement de l'eau, ce qui ne peut que favoriser la formation de lacunes.

b) *Couches isolées des parois du récipient par cerclage.* — Afin de supprimer ces tractions accidentelles, j'ai entrepris de nouvelles mesures en isolant les couches monomoléculaires des parois du récipient. Dans ce but, j'ai formé les couches à l'intérieur d'une boucle de fil de soie et étudié une série de vingt lames formées de 1 à 20 couches superposées. Une bande d'absorption est alors mise en évidence dès la première couche, pour une longueur d'onde de 4 000 Å. Les courbes représentant les différents facteurs R , R' et T varient peu d'une lame à l'autre et rappellent celles de l'expérimentation précédente aux ordonnées près (fig. 21).

En étudiant les différents facteurs optiques en fonction du nombre de couches, on note (fig. 22) que les oscillations présentées par les courbes donnant R , R' et T en fonction des épaisseurs sont légèrement décalées et beaucoup moins apparentes que celles obtenues précédemment, lorsque le fil de soie n'isolait pas les films. Ces oscillations, que j'avais attribuées à l'état lacunaire des lames, étant de moins grande amplitude et les facteurs de réflexion du côté air étant nettement plus élevés, on peut penser que dans le cas présent les couches sont plus homogènes. De plus, le fait que ces oscillations paraissent s'amortir à partir de la treizième lame peut laisser supposer que l'ensemble des couches forme déjà, par compensation, une lame mince d'épaisseur plus constante semblable à celles que l'on réalise avec les dépôts métalliques.

c) *Couches cerclées comprimées.* — Les résultats précédents m'ont incité à étudier des lames formées de couches monomoléculaires encore plus homogènes [22].

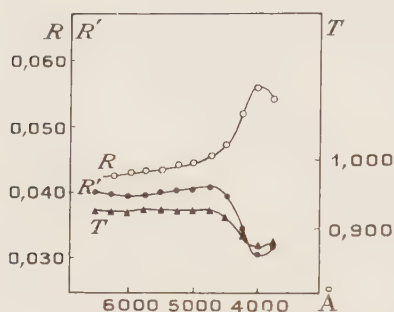


FIG. 21. — Lames non comprimées. R , R' et T en fonction de λ ; lame formée par 9 couches.

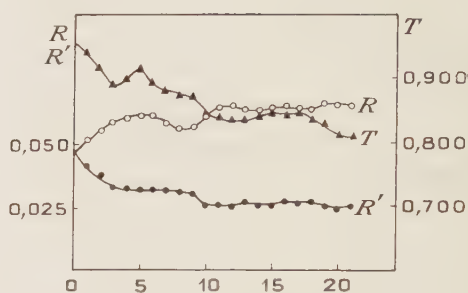


FIG. 22. — Lames non comprimées. R , R' et T en fonction du nombre de couches pour $\lambda = 4\,000\text{ Å}$.

Pour cela j'ai comprimé les couches cerclées en exerçant une pression de 30 dynes/cm à l'aide de l'acide oléique par la technique indiquée précédemment et préparé ainsi une série de soixante lames minces comprenant de 1 à 60 couches monomoléculaires superposées. Pour les premières lames, les courbes donnant R , R' et T en fonction de la longueur d'onde ont la même allure que celles relatives aux couches non comprimées (fig. 23). Elles diffèrent toutefois par des valeurs absolues différentes pour R et R' , par un maximum ou un minimum beaucoup plus accusé et par le fait que les courbes sont nettement décalées lorsqu'on passe d'une lame à la suivante.

A mesure que le nombre de couches augmente, non seulement les courbes se resserrent mais leur forme varie et les maxima et les minima se déplacent. Ainsi, pour le facteur de réflexion côté air R , la longueur d'onde du maximum croît et passe de 4 000 Å pour les premières couches à 4 250 Å pour la 21^{me}, tandis que sa valeur diminue ensuite rapidement. Pour le facteur de réflexion côté support R' , le minimum est également plus accusé, se déplace vers les courtes longueurs d'onde (nettement au-dessous de 3 750 Å pour la 10^{me} couche) alors qu'un sommet apparaît pour la 10^{me} couche vers 4 500 Å, croît jusqu'à la 31^{me} couche en se déplaçant vers les courtes longueurs d'onde puis décroît ensuite en revenant vers son point de départ. On constate également qu'entre les 31^{me} et 38^{me} couches, R' continue à augmenter pour les grandes longueurs d'onde tandis qu'il diminue pour les petites, ce qui amène pour ces lames un pivotement des courbes autour de 5 000 Å. Enfin, pour T , les courbes sont beaucoup plus régulières et gardent la même allure avec un minimum immobile.

Pour étudier les facteurs de réflexion et de transmission en fonction du nombre de couches, nous avons tracé les courbes relatives aux longueurs d'onde suivantes : 3 730, 4 000, 4 250, 4 600, 4 950, 5 450 Å, dont les trois premières, correspondant à la bande d'absorption, sont les plus caractéristiques. Nous avons représenté (fig. 24) celle qui correspond à 4 000 Å, les autres sont semblables, mais le maximum de R est obtenu pour un nombre de couches variable avec la longueur d'onde et correspond à 40 couches pour 5 450 Å. Aucune de ces courbes ne fait apparaître d'oscillation et leur évolution est comparable à celle des lames métalliques absorbantes. L'absorption ne paraît pas varier régulièrement avec le nombre de couches

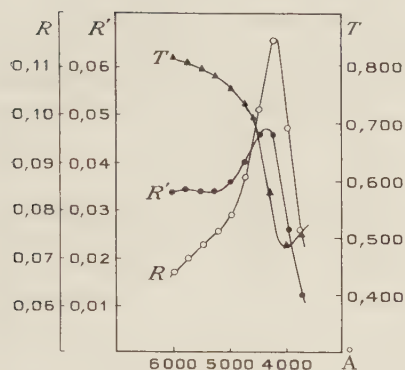


FIG. 23. — Lames comprimées. R , R' et T en fonction de λ ; lame formée par 21 couches.

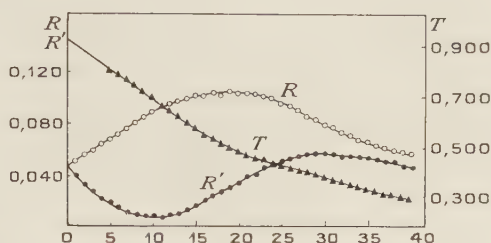


FIG. 24. — Lames comprimées. R , R' et T en fonction du nombre de couches pour $\lambda = 4\,000\text{ Å}$.

jusqu'à la 8^{me}, puis les courbes très régulières qui sont presque des droites jusqu'à la 40^{me} couche, s'incurvent ensuite légèrement vers le bas.

3. *Détermination des constantes optiques et de l'épaisseur des couches.* — Dans le cas des couches non cerclées la formule de Wolter

$$n_1 (1 - R' - T) = n_3 (1 - R - T)$$

est vérifiée pour 4 000 Å au degré de précision des mesures, comme le montre le tableau II.

De ce fait il n'est pas possible de déterminer les indices et l'épaisseur de ces lames en utilisant uniquement les mesures de R , R' et T , c'est-à-dire sans avoir mesuré les différences de phases par réflexion, par exemple.

Ces résultats m'ont amené à étudier, comme on l'a vu, des couches plus homogènes et plus épaisses. Les tableaux III à V relatifs à des couches comprimées et pour des longueurs d'onde différentes, prises dans la bande d'absorption, résument les résultats que j'ai obtenus pour des épaisseurs où la méthode graphique de Malé donne la plus grande précision [23].

TABLEAU II

Nombre de couches	$n_1 A'$	$n_3 A$	$n_3 A - n_1 A'$
1	0,008	0,010	0,002
2	0,029	0,025	0,004
3	0,046	0,049	0,003
4	0,050	0,051	0,001
5	0,055	0,057	0,002
6	0,055	0,061	0,006
7	0,056	0,060	0,004
8	0,085	0,093	0,008
9	0,103	0,113	0,010
10	0,105	0,113	0,008
11	0,110	0,123	0,013
12	0,115	0,129	0,014

TABLEAU III. $\lambda = 3\,730\text{ \AA}$, $n_3 = 1,56$

Nombre de couches	T	R	R'	A	A'	$n_3 A - A'$	ν	κ	d (Å)
5	0,844	0,063	0,019	0,093	0,137	0,008			
10	0,734	0,076	0,003	0,190	0,263	0,033			
12	0,692	0,078	0,002	0,230	0,306	0,052	1,39	0,29	28
15	0,628	0,079	0,006	0,293	0,366	0,091	1,40	0,32	28
20	0,527	0,076	0,019	0,397	0,454	0,165	1,43	0,37	24

TABLEAU IV. $\lambda = 4\,000\text{ \AA}$, $n_3 = 1,56$

Nombre de couches	T	R	R'	A	A'	$n_3 A - A'$	ν	κ	d (Å)
5	0,830	0,066	0,017	0,104	0,153	0,009			
10	0,712	0,087	0,006	0,201	0,282	0,031			
12	0,664	0,094	0,008	0,242	0,328	0,049	1,49	0,32	30
15	0,594	0,099	0,016	0,307	0,390	0,088	1,51	0,37	28
20	0,503	0,102	0,033	0,395	0,464	0,152	1,57	0,40	24

TABLEAU V. $\lambda = 4\,250\text{ \AA}$, $n_3 = 1,56$

Nombre de couches	T	R	R'	A	A'	$n_3 A - A'$	ν	κ	d (Å)
5	0,852	0,064	0,024	0,084	0,124	0,007			
10	0,754	0,084	0,022	0,162	0,224	0,028			
12	0,708	0,092	0,027	0,200	0,265	0,047	1,62	0,23	32
15	0,657	0,103	0,036	0,240	0,307	0,067	1,68	0,25	30
20	0,572	0,116	0,055	0,312	0,373	0,113	1,72	0,30	26

4. *Conclusions.* — Cette étude des lames minces d'hémine semble faire apparaître deux ordres de faits.

1° Les couches monomoléculaires non comprimées, bien qu'elles soient parfaitement isolées par un cerclage et, par conséquent, non soumises aux tractions accidentelles, se comportent optiquement comme des couches non isolées. Si nous attribuons ce résultat au manque d'homogénéité des couches, nous sommes en accord avec l'étude du potentiel de surface sur le fait que l'idée de couches monomoléculaires solides n'implique pas forcément celle d'une structure continue et homogène [20]. Ces couches peuvent en effet être composées par une association de « plaques solides » séparées et formées elles-mêmes de molécules jointives.

Lors du dépôt sur le support solide, les forces de traction qui s'exercent alors sur la couche monomoléculaire ne peuvent qu'accentuer cet état fragmentaire, favorisant ainsi cette structure lacunaire avec laquelle semblent s'accorder nos résultats expérimentaux.

2° Dans le cas des lames formées par la superposition des couches comprimées,

les courbes représentant les facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur ne présentent plus d'oscillations et ont l'allure de celles que donnent les couches métalliques continues et absorbantes. Ceci paraît être dû au fait que la pression exercée a réduit les lacunes en serrant les unes contre les autres les molécules déjà orientées sur l'eau. On a sans doute dans ce cas un état analogue aux « closed packed chains » de Harkins et, lors du dépôt, la lame se découpe par glissement des molécules sans que les forces de traction puissent provoquer des lacunes. En somme, l'état lacunaire des couches obtenues précédemment et que l'on pouvait attribuer d'une part à des causes accidentelles trouvant leur origine dans l'étirement de ces dernières lors du dépôt par accrochage sur les parois et, d'autre part, à la constitution même de la couche, se trouve réduit respectivement par cerclage, qui isole les couches des parois, et par compression. Il paraît donc nécessaire, pour les mesures à envisager à l'avenir, d'opérer sur des couches cerclées et comprimées, en raison de leur comportement comme des lames homogènes et continues.

3° Dans le cas des lames formées de couches comprimées au delà de la 10^{me} couche, la relation de Wolter $n_1(1 - R' - T) = n_3(1 - R - T)$ n'étant plus vérifiée, au degré de précision des mesures près, on peut essayer de déterminer les indices et l'épaisseur des dépôts en supposant, en première approximation, que les lames sont homogènes et limitées par des faces planes et parallèles, et en utilisant les résultats des mesures de R , R' et T .

4° Les constantes optiques sont fonctions de l'épaisseur des lames minces organiques comme dans le cas des lames minces métalliques. De plus, l'épaisseur moyenne d/n des couches monomoléculaires décroît lorsque le nombre n de couches constituant la lame augmente, ce qui peut vraisemblablement être rapporté à une modification de l'organisation interne de la lame.

9. Protoporphyrine. — 1. Généralités. — Etant donnés l'importance biologique des substances contenant le cycle tétrapyrrolique porphinique et les résultats obtenus précédemment avec l'hémine, corps contenant ce noyau, il m'a paru intéressant d'étudier un autre de ces composés. J'ai donc retenu comme autre corps absorbant la porphyrine correspondant à l'hémine naturelle, à savoir la protoporphyrine ou 1-3-5-8-tétraméthyl-2-4-divinyl-6-7-dipropanoïque porphine.

Cette substance est extrêmement absorbante ; comme pour l'hémine, son spectre d'absorption présente, quel que soit le solvant, une bande d'absorption vers 4 000 Å, en relation avec la structure tétrapyrrolique. Après ce sommet, l'absorption est moins intense dans le visible et montre plusieurs bandes qui varient avec le solvant.

La protoporphyrine, qui se présente sous forme de cristaux rouge foncé, est très soluble dans la pyridine, insoluble dans les solutions acides ou basiques diluées, la plupart des solvants organiques et dans l'eau, à la surface de laquelle elle forme des couches monomoléculaires. A. E. Alexander a montré [20] que l'on pouvait obtenir ainsi des films du type solide dans lesquels les molécules de protoporphyrine sont orientées verticalement, les forces de cohésion entre les molécules étant plus grandes que les forces d'adhérence au support aqueux. De plus, comme dans le cas de l'hémine, la présence de groupements carboxyles donne à la molécule un

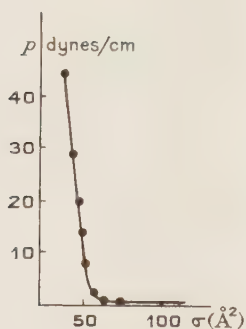


FIG. 25. — Courbe de compression d'un film de protoporphyrine.

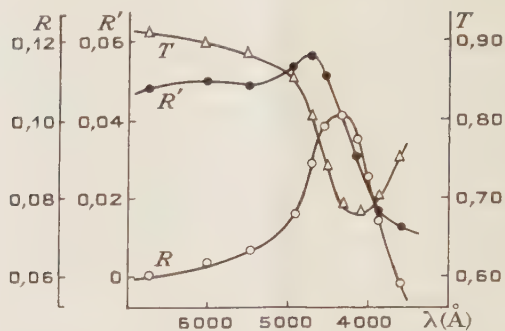


FIG. 26. — Variations de R , R' et T en fonction de λ ; lame formée par 20 couches comprimées à 10 dynes/cm.

caractère polaire qui tend à l'orienter à la surface de l'eau.

Après avoir parfaitement desséché la protoporphyrine extrêmement pure, nous avons préparé une solution en contenant 126,5 mg/l dans un mélange à parties égales de pyridine et de benzène. La pyridine sert de solvant pour la protoporphyrine, alors que le benzène facilite l'expansion de la couche monomoléculaire sur l'eau. La proportion 1/1 pyridine-benzène est celle qui nous a donné les meilleurs résultats, un plus grand pourcentage de benzène faisant apparaître un précipité au bout de quelques jours.

L'étude de la compression de ce film à l'aide du manomètre à suspension pendulaire a donné une courbe représentant les pressions superficielles en fonction des surfaces occupées par le film, semblable à celle obtenue pour l'hémine (fig. 25). Pour des valeurs très basses de la pression superficielle, on est en présence d'un film du type « gazeux », mais dès que l'on atteint une pression de 10 dynes/cm le film paraît être du type « liquide serré », pour être parfaitement « solide » à 30 dynes/cm. Pour ces pressions la courbe représentant la pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire moyenne, donne respectivement des surfaces moléculaires de 52 et 44 Å².

Dans cette expérimentation, j'ai retenu pour les pressions superficielles exercées sur les couches monomoléculaires, les deux valeurs de 10 et 30 dynes/cm correspondant à deux états différents du film. J'ai pu ainsi étudier comparativement les propriétés optiques de deux séries de vingt lames minces formées de 1 à 20 couches monomoléculaires soumises à des pressions différentes. Ces pressions ont été réalisées en utilisant d'une part, l'acide oléique qui comprime le film à 30 dynes/cm et, d'autre part, le tricrésylphosphate qui donne une compression de 10 dynes/cm.

2. Résultats des mesures optiques. — a) *Compression à 10 dynes/cm.* — Les courbes représentant les valeurs des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de la longueur d'onde varient peu d'une lame à l'autre ; à partir d'une certaine épaisseur, toutes sont semblables aux ordonnées près. L'allure générale de ces différentes courbes est donnée par la figure 26 représentant les variations de R , R' et T en fonction de la longueur d'onde pour une lame constituée par 20 couches monomoléculaires.

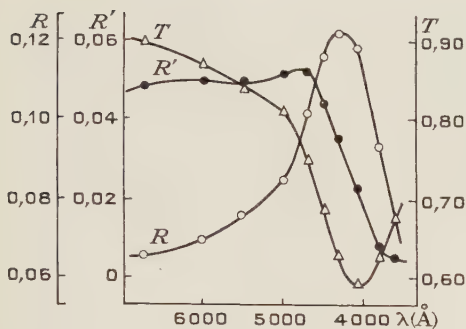


FIG. 27. — Variations de R , R' et T en fonction de λ ; lame formée par 20 couches comprimées à 20 dynes/cm.

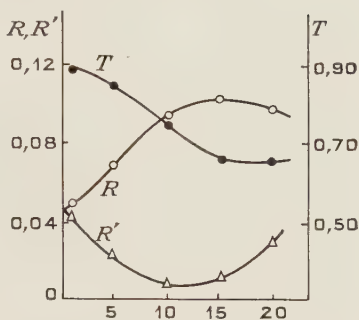


FIG. 28. — Variations de R , R' et T en fonction du nombre de couches.

b) *Compression à 30 dynes/cm.* — Les courbes obtenues pour les facteurs de réflexion et de transmission en fonction de la longueur d'onde ont une allure semblable à celles étudiées précédemment (fig. 27). Une différence très nette apparaît cependant entre les deux séries de lames si l'on compare les valeurs des différents facteurs. En effet, à part R' qui garde des valeurs sensiblement identiques dans les deux cas, on note une diminution appréciable de la valeur de T , tandis que le facteur de réflexion R est très augmenté. Enfin les couches comprimées à 30 dynes/cm se montrent beaucoup plus absorbantes que celles comprimées à 10 dynes/cm.

Pour les deux séries, les courbes représentant les facteurs de réflexion et de transmission en fonction du nombre de couches (fig. 28) ne font apparaître aucune oscillation et leurs formes sont comparables à celles obtenues avec des lames métalliques absorbantes. L'absence de ces oscillations, que nous avons attribuées à l'état lacunaire des lames, prouverait donc l'homogénéité des lames étudiées.

Ce résultat nous permettra, en supposant en première approximation que les lames sont homogènes et limitées par des faces planes et parallèles, de déterminer par la méthode graphique de D. Malé, les indices de réfraction et d'extinction, ainsi que l'épaisseur des couches monomoléculaires.

3. *Mesure des indices et de l'épaisseur des lames minces.* — Au delà de la 12^{me} couche dans le cas de la compression à 10 dynes/cm et de la 5^{me} pour une compression de 30 dynes/cm, la relation de Wolter n'est plus vérifiée; il paraît donc possible de déterminer simultanément les indices de réfraction et d'extinction, ainsi que l'épaisseur des lames en utilisant seulement les valeurs expérimentales obtenues pour R , R' et T .

En étudiant dans chaque série, pour les longueurs d'onde 4 000, 4 100 et 4 200 Å, correspondant aux valeurs maxima de l'absorption, les lames constituées par 20 couches monomoléculaires superposées, nous avons obtenu les résultats résumés dans le tableau VI.

4. *Conclusions.* — Cette étude nous paraît suggérer quelques remarques concernant le comportement optique et mécanique des molécules étalées sur phase

TABLEAU VI

10 dynes/cm

λ	R	R'	T	$n_3 A - A'$	ν	κ	$e = d/n$ (Å)
4 000	0,085 2	0,025 2	0,684	0,066	1,58	0,22	22
4 100	0,092 2	0,030 3	0,680	0,063	1,62	0,21	23
4 200	0,098 2	0,035 8	0,684	0,057	1,66	0,21	22,5

30 dynes/cm

λ	R	R'	T	$n_3 A - A'$	ν	κ	$e = d/n$ (Å)
4 000	0,110	0,018 0	0,591	0,071	1,56	0,40	18
4 100	0,118	0,023 8	0,589	0,066	1,64	0,40	17,8
4 200	0,121	0,029 8	0,601	0,060	1,66	0,38	18

TABLEAU VII

Pression (dynes/cm)	ν	κ	e (Å)	σ (Å ²)
10	1,62	0,21	22,5	52
20	1,62	0,39	18	44

liquide et soumises à une compression.

En effet, si on confronte pour trois longueurs d'onde les valeurs des constantes optiques ν , κ et de l'épaisseur de la couche monomoléculaire avec celles des surfaces d'encombrement moléculaire σ , dans le cas des couches superficielles comprimées à 10 et 30 dynes/cm, on obtient les valeurs moyennes du tableau VII. Ces résultats montrent que si l'indice de réfraction ne varie apparemment pas avec la compression, par contre l'indice d'extinction est presque doublé lorsque la pression superficielle passe de 10 à 30 dynes/cm.

Si on admet, en première approximation, que la surface de base de la molécule étalée a la forme d'un carré de côté a , on peut calculer, pour les deux pressions envisagées, les rapports des surfaces de base et des dimensions moléculaires ; on a alors $\sigma_{30}/\sigma_{10} = 0,85$, $a_{30}/a_{10} = 0,92$ et $e_{30}/e_{10} = 0,80$.

Il est remarquable que les valeurs de ces différents rapports étant sensiblement du même ordre de grandeur, la molécule semble réagir de la même façon suivant les trois dimensions, alors que la compression ne s'effectue que dans un plan.

10. Bleu organol. — *1. Généralités.* — Ce corps est la 1-méthylamino-4-paratoluilaminoanthraquinone. Contrairement aux deux corps étudiés précédemment, j'ai dû le purifier par chromatographie ; il se présente alors cristallisé sous forme d'aiguilles bleu-noir. Très soluble dans le benzène et la pyridine, le bleu organol est insoluble dans l'eau à la surface de laquelle il donne un film du type solide relativement instable dont les molécules sont orientées par la présence de deux

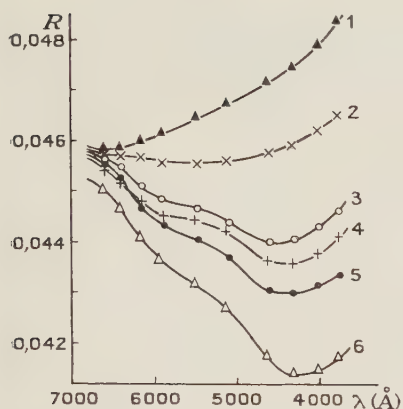


FIG. 29. — Variation de R en fonction de λ pour des lames comprenant de 1 à 6 couches monomoléculaires superposées.

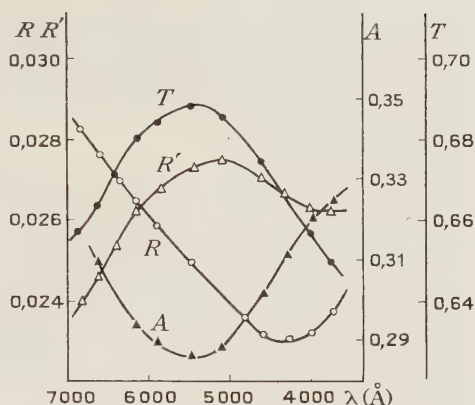


FIG. 30. — Variations de R , R' , T et A en fonction de λ pour une lame formée par 45 couches monomoléculaires superposées.

groupements aminés hydrophiles. Si on forme la couche monomoléculaire en présence d'un faible excès de solution, cet excès constitue un amas de microcristaux tridimensionnels ; la couche est alors autoc comprimée et la pression limite que l'on atteint ainsi spontanément est de l'ordre de 5 dynes/cm.

Les mesures optiques ont été faites sur deux séries de lames minces dont les épaisseurs varient régulièrement de 1 à 50 et de 1 à 130 couches monomoléculaires [24].

2. *Résultats de l'étude optique.* — a) L'ensemble des courbes représentant, en fonction de la longueur d'onde, le facteur de réflexion R dans l'air des différentes lames montre que l'allure du tracé apparaît progressivement quand on passe de 1 à 6 couches superposées. Cette allure reste ensuite la même pour toutes les lames comprenant un nombre supérieur de couches (fig. 29). La première de ces courbes est, en effet, parallèle à celle qui représente le facteur de réflexion du support prismatique de quartz, tandis que la sixième a pris la forme définitive, le minimum se présentant encore à 4 250 $\text{\AA}$ pour les lames suivantes (fig. 30). Il en est de même pour R' et T qui montrent un maximum autour de 5 150 $\text{\AA}$. D'allure symétrique, les courbes d'absorption présentent un minimum vers les mêmes longueurs d'onde.

b) Pour chacun des facteurs R , R' et T ainsi que pour A , les courbes tracées en fonction de l'épaisseur pour les longueurs d'onde 6 600, 5 890 et 3 980 $\text{\AA}$ ont la même allure générale. Nous avons représenté (fig. 31) celles qui correspondent à 5 090 $\text{\AA}$, les autres étant voisines. Les valeurs des facteurs de réflexion R et R' et de transmission T diminuent continuellement en fonction du nombre de couches constituant la lame étudiée, tandis que l'absorption augmente régulièrement tout en restant toujours faible.

3. *Détermination des constantes optiques et de l'épaisseur des couches.* — Comme l'indique le tableau VIII établi pour $\lambda = 4\,800$ $\text{\AA}$, $n_1 = 1$ et $n_2 = 1,55$, les valeurs

des absorptions A et A' , calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus pour les facteurs de réflexion et de transmission, vérifient la relation de Wolter

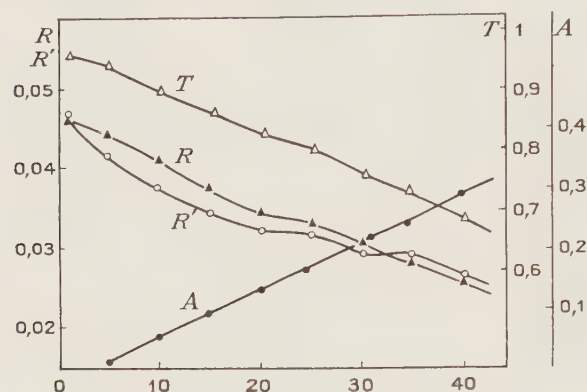


FIG. 31. — Variations de R , R' , T et A en fonction du nombre de couches pour $\lambda = 5\,090\text{ Å}$.

jusqu'à la lame formée par six couches monomoléculaires.

Au delà de la 8^{me} couche, la relation de Wolter n'est plus vérifiée au degré de précision des mesures ($n_3 A - A' > 0,01$). En supposant en première approximation que les lames sont continues, homogènes, isotropes et limitées par des faces planes et parallèles, il est donc possible de déterminer simultanément les indices de réfraction n et

d'extinction κ ainsi que l'épaisseur des lames minces de bleu organol, avec les seules mesures photométriques de R , R' et T .

La présente expérimentation et les calculs correspondants portent sur les deux séries de 45 et 130 lames minces dont les épaisseurs d varient régulièrement de 1 à 45 et de 1 à 130 couches monomoléculaires.

TABLEAU VIII

Nombre de couches	R	R'	T	A	A'	$n_3 A - A'$
4	0,047 0	0,045 6	0,944	0,008	0,009	0,003
6	0,045 7	0,044 4	0,933	0,020	0,021	0,010
8	0,044 9	0,043 9	0,930	0,024	0,025	0,012
10	0,044 1	0,044 6	0,921	0,034	0,034	0,019
14	0,042 5	0,040 6	0,919	0,045	0,039	0,031
16	0,041 7	0,040 1	0,894	0,064	0,065	0,034
30	0,024 4	0,021 2	0,800	0,175	0,178	0,093
50	0,013 1	0,017 9	0,657	0,329	0,324	0,186
80	0,008 1	0,014 2	0,507	0,484	0,478	0,272
100	0,007 8	0,013 3	0,436	0,555	0,550	0,311
120	0,004 9	0,008 9	0,370	0,624	0,620	0,347
130	0,004 3	0,008 8	0,348	0,645	0,642	0,358

TABLEAU IX

n	ν	κ	d (Å)	d/n (Å)
30	1,48	0,09	910	30
35	1,48	0,11	1 028	29
40	1,44	0,13	1 083	27
45	1,40	0,14	1 083	24

Nous plaçant dans les conditions où la méthode graphique de Malé donne la plus grande précision, nous avons retenu pour la longueur d'onde de 4 800 Å des lames constituées par un nombre n de couches monomoléculaires égal à 30, 35, 40 ou 45. Le tableau IX résume les valeurs moyennes obtenues dans ces conditions [25].

En réalité on obtient deux valeurs pour chacune des constantes optiques, mais l'un des couples ν et κ de ces valeurs s'élimine facilement.

4. *Conclusions.* — a) Cette étude montre, d'une part que le « bleu vif organol » est un corps peu absorbant donnant des lames dont l'effet antiréfléchissant est surtout marqué pour une longueur d'onde de 4 250 Å. D'autre part, les courbes donnant R , R' et T tracées en fonction du nombre de couches pour une longueur d'onde déterminée présentent de très légères oscillations. Beaucoup moins marquées que celles obtenues précédemment avec des couches non comprimées d'hémine, ces oscillations, que nous avons attribuées à l'état lacunaire des lames, semblent montrer que l'autocompression ne donne pas des couches parfaitement homogènes. Toutefois ces courbes paraissent assez régulières et, par conséquent, les lames de bleu organol suffisamment homogènes pour permettre la détermination simultanée des indices de réfraction et d'extinction, ainsi que de l'épaisseur des films, par la méthode de D. Malé.

b) Les résultats obtenus montrent que l'indice de réfraction ν des lames minces de bleu organol est inférieur à celui du support en quartz sur lequel ont été déposées les lames, ce qui confirme leurs propriétés antiréfléchissantes qu'avait fait apparaître la mesure du facteur de réflexion pour des lames d'épaisseurs croissantes.

c) Comme pour l'hémine on retrouve des résultats analogues à ceux que l'on obtient dans le cas des lames minces métalliques. En effet, d'une part les constantes optiques sont fonctions de l'épaisseur des lames minces organiques et, d'autre part, les épaisseurs moyennes des couches monomoléculaires décroissent sensiblement lorsque le nombre de couches superposées augmente.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

J'ai étudié les propriétés de lames minces organiques absorbantes. Ces lames sont constituées par la superposition de couches monomoléculaires formées à la surface de l'eau puis recueillies sur un support transparent, après ou sans compression préalable.

La première partie de ce travail, consacrée à la théorie, m'a permis de rappeler les équations reliant les facteurs de réflexion et de transmission d'une lame mince absorbante, continue, homogène, isotrope et à faces planes et parallèles, déposée sur un support transparent, en fonction des constantes optiques et de l'épaisseur de la lame.

J'ai ensuite exposé la méthode graphique de D. Malé permettant, lorsque la lame n'est pas très mince, la détermination simultanée des constantes optiques et de l'épaisseur, en utilisant simplement les mesures, en incidence normale, des facteurs de réflexion et de transmission. L'application de cette méthode a nécessité le calcul préalable de nombreuses courbes théoriques donnant, en fonction de

l'épaisseur de la lame, pour différentes valeurs des constantes optiques, les variations des facteurs de réflexion et de transmission. Dans ce but, j'ai d'abord utilisé la méthode graphique de Malé puis une méthode nécessitant une machine à calculer ordinaire et une table d'exponentielles. Ensuite j'ai pu, après avoir établi un programme, utiliser une machine électronique, gagnant ainsi considérablement en temps et en précision.

Les réseaux de courbes ainsi obtenus ont permis de déterminer comment variaient les propriétés optiques des lames très minces et peu absorbantes.

Dans la seconde partie, consacrée à l'appareillage et aux méthodes de mesure, j'ai tout d'abord procédé à l'étude physicochimique des couches monomoléculaires et présenté le manomètre superficiel construit en vue de cette étude.

J'ai décrit ensuite l'appareillage et la technique qui m'ont permis de déposer les couches monomoléculaires, comprimées ou non comprimées, sur un support transparent.

Pour les mesures photométriques nécessitées par l'étude des lames, j'ai construit un spectrophotomètre permettant de mesurer d'une manière très précise les facteurs de réflexion et de transmission en incidence normale.

Enfin, la troisième partie de ce travail donne les résultats expérimentaux obtenus pour trois substances organiques dont deux ont une grande importance biologique. Suivant la structure des lames minces organiques étudiées, apparaissent en particulier, dans cette dernière partie, des analogies et des différences entre les résultats trouvés et ceux que donnent les lames minces métalliques.

A ma connaissance l'étude systématique des propriétés optiques des lames minces organiques absorbantes n'avait jamais été entreprise. Au cours de ce travail, j'ai été amené à montrer que ces lames ont des propriétés intéressantes, variables avec leur constitution et susceptibles de fournir des renseignements sur la structure même des couches monomoléculaires constituant les lames.

Les différents résultats expérimentaux obtenus m'ont permis de dégager les conclusions suivantes.

L'étude physicochimique des couches monomoléculaires, dont « l'empilement » formera la lame mince, laisse supposer que les deux premiers corps étudiés, l'hémine et la protoporphyrine, peuvent donner des lames minces que l'on peut rendre homogènes par compression, alors que le bleu organol, dont les couches monomoléculaires ne sont pas aussi stables et ne supportent pas la compression, ne donne pas de couches vraiment homogènes.

Les courbes représentant les facteurs de réflexion ou de transmission des lames minces de ces substances en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la lame permettent également de distinguer deux cas.

1° Les substances étudiées donnent des couches monomoléculaires stables et susceptibles d'être comprimées.

a) Pour les lames formées par des couches monomoléculaires non isolées ou isolées sur phase liquide, mais non comprimées avant leur dépôt sur le support transparent, les courbes représentant R , R' et T en fonction de l'épaisseur sont irrégulières. En attribuant ce résultat au manque d'homogénéité des couches on est en accord avec les résultats de l'étude du potentiel de surface sur le fait que l'idée de couches monomoléculaires solides n'implique pas forcément celle d'une

structure continue et homogène.

b) Si les lames sont formées par la superposition de couches comprimées, les courbes représentant les facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur ne sont plus irrégulières et ont l'allure de celles que donnent les lames minces métalliques absorbantes. Ceci paraît être dû au fait que la pression exercée a réduit les lacunes en serrant les unes contre les autres les molécules déjà orientées sur l'eau et, par conséquent, a rendu la couche plus homogène. Les points expérimentaux étant alors pratiquement sur les courbes théoriques nous voyons donc que, dans certains cas, pour les lames minces organiques absorbantes, l'hypothèse de base relative au calcul des équations reliant les facteurs de réflexion ou de transmission aux constantes optiques, à savoir que les lames sont continues, homogènes, isotropes et limitées par des faces planes et parallèles, est justifiée par l'expérience.

2° Les substances étudiées donnent des couches superficielles qui, bien que ne supportant pas une compression extérieure, sont susceptibles d'une autocompression.

Dans ce cas les irrégularités des courbes représentant R , R' et T en fonction de l'épaisseur, moins importantes que celles que l'on a lorsque les lames sont formées de films monomoléculaires non comprimés, laissent supposer que les couches monomoléculaires constituant la lame ont encore une structure lacunaire.

La détermination des indices de réfraction et d'extinction dans le cas de lames minces formées de couches comprimées ou autocomprimées montre que ces indices ne sont pas des constantes et dépendent, d'une part, de la structure des couches monomoléculaires et, d'autre part, de l'épaisseur, c'est-à-dire du nombre de couches monomoléculaires dont la lame est formée. Comme dans le cas des lames minces métalliques, les constantes optiques des lames organiques sont donc différentes de celles du corps pris à l'état massif.

En agissant par compression sur la densité superficielle des couches monomoléculaires on a pu mettre en évidence l'influence prépondérante de cette densité sur l'indice d'extinction alors que les variations correspondantes de l'indice de réfraction restent négligeables.

La détermination de l'épaisseur des lames non seulement permet d'atteindre celle d'une couche monomoléculaire mais montre que l'épaisseur d'une lame ne dépend pas seulement du nombre de couches monomoléculaires qui la constituent. En effet, à mesure que l'on dépose de nouvelles couches un phénomène de tassement paraît se produire et intéresser les couches sous-jacentes.

De plus, comme l'a montré l'étude de deux lames constituées chacune par un même nombre de couches monomoléculaires d'une même substance et dont les structures différentes pour chacune des deux lames ont été fixées par l'action de la pression superficielle, l'épaisseur d'une couche monomoléculaire diminue lorsque la pression augmente.

Ces résultats montrent tout l'intérêt qui s'attache à l'étude optique des lames minces organiques. En effet, si la plupart de ceux-ci sont analogues aux résultats qu'ont obtenus depuis le début du siècle tous les auteurs qui ont étudié les lames métalliques de faible épaisseur, nous disposons, du fait même de la technique que nous utilisons, de nouveaux paramètres. Il est évident que la possibilité de modi-

fier la structure d'une couche monomoléculaire par compression et surtout celle de faire varier l'épaisseur d'une lame d'une quantité bien déterminée, connue et minimale, c'est-à-dire d'une des dimensions moléculaires, doit permettre d'une part de mieux connaître les phénomènes optiques susceptibles de renseigner sur la structure d'une lame mince et d'autre part de vérifier la théorie relative aux lames minces absorbantes déposées sur un support transparent.

RÉFÉRENCES

- [1] H. DEVAUX, *Proc. verb. Soc. Phys. Bordeaux*, déc. 1903, p. 9 ; *La Nature*, t. 777, 1888, p. 131 ; *Jl Phys.* [7], t. 2, 1931, p. 237.
- [2] J. PERRIN, *Ann. Physique* [9], t. 10, 1918, p. 160.
- [3] K. BLODGETT, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 56, 1934, p. 495 et t. 57, 1935, p. 1007.
- [4] C. BOUHET, *Ann. Physique* [10], t. 15, 1931, p. 5.
- [5] P. ROUARD, Propriétés optiques et applications optiques des lames minces solides. *Mémorial Sc. phys.*, n^{os} 54 et 55, éd. Gauthier-Villars, Paris, 1955
- [6] H. MURMANN, *Zeits. Physik*, t. 80, 1933, p. 161.
- [7] H. WOLTER, *Zeits. Physik*, t. 105, 1937, p. 269.
- [8] D. MALÉ, *Ann. Physique* [12], t. 9, 1954, p. 10.
- [9] H. SCHOPPER, *Zeits. Physik*, t. 131, 1952, p. 215.
- [10] K. FÖRSTERLING, *Ann. Physik*, t. 30, 1937, p. 745.
- [11] H. SCHOPPER, *Fort. Physik*, t. 6, 1954, p. 275.
- [12] A. MARCELIN, *C. r. Ac. Sc.*, t. 176, 1923, p. 502.
- [13] A. MARCELIN, *Ann. Physique* [10], t. 4, 1925, p. 459.
- [14] I. LANGMUIR, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 39, 1917, p. 1848.
- [15] J. GUASTALLA, Thèse Doct. Sc. phys., Paris, 1945.
- [16] N. K. ADAM & G. JESSOP, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. 110, 1926, p. 423.
- [17] D. G. DERVICHIAN, *Ann. Physique* [11], t. 8, 1937, p. 361.
- [18] A. LALLEMAND, *Jl Phys.* [8], t. 10, 1949, p. 235.
- [19] F. LENOUEVEL, Thèse Doct. Sc. phys., Paris, 1953.
- [20] A. E. ALEXANDER, *Jl Amer. chem. Soc.*, t. 59, 1937, p. 1813.
- [21] R. RINALDI, *C. r. Ac. Sc.*, t. 240, 1955, p. 61.
- [22] R. RINALDI & S. ROSI, *Jl Phys.* [8], t. 17, 1956, p. 997.
- [23] D. MALÉ & R. RINALDI, *C. r. Ac. Sc.*, t. 240, 1955, p. 2130.
- [24] R. RINALDI, R. BOYER & Y. BERNARD, *C. r. Ac. Sc.*, t. 245, 1957, p. 2239.
- [25] R. RINALDI, R. BOYER, Y. BERNARD & P. CHIADO, *C. r. Ac. Sc.*, t. 246, 1958, p. 2242.
- [26] P. DUBOULOZ & R. RINALDI, *Rev. Opt.*, t. 33, 1954, p. 630 ; *C. r. Ac. Sc.*, t. 240, 1955, p. 1697.
- [27] J. C. MAXWELL-GARNETT, *Phil. Trans.*, t. 203, 1904, p. 385.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

«La dosimétrie des radiations ionisantes en biologie».

Vu et approuvé :

Paris, le 13 juin 1958

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

LEDERER	T	Chimie biologique.	MOYSE	Physiologie végétale.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
M ^{me} LEFONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	PANNETIER	Chimie (P. C. B.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).	POSSOMPES	Biologie animale (P. C. B.).
COTTE	T	Physique (M. P. C.).	PULLMANN	Chimie théorique.
DUBOIS J.-E.	T	Chimie (S. P. C. N.).	TEILLAC	Physique nucléaire et radio-activité.
LAMOTTE		Zoologie (E. N. S.).		
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
OLMER	T	Energétique générale.	VILLE	Econométrie.
ROUAULT	T	Physique générale.	WILLEMART	Chimie (P. C. B.).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	DODÉ	Chimie
BARCHWITZ		Chimie physique.	FREYMANN	Physique (S. P. C. N.).
BROSSEL		Physique atomique.	GUINOCHEY	Biol. Végétale (Orsay).
BUSER		Biol. animale (P. C. B.).	ROLLET	Chimie (P.C.B.).
CAMUS		Biol. Vég. (P. C. B.).	M ^{lle} JOSIEN	Chimie (P.C.B.).
CASTAING		Physique générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.	DESNUELLE	T Chimie biologique.

Secrétaire Général..... C. MONIER

